

UNIVERSITÉ DE LYON
FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE
DE LYON

Année 1967 - N° 551

TITRE DE LA THÈSE

ETUDE DE LA POLLUTION DES EFFLUENTS
URBAINS ET DES FLEUVES LYONNAIS
PAR LES TENSIO-ACTIFS ET
EMULSIFIANTS NON-IONIQUES

THÈSE

pour le Doctorat de l'Université de Lyon

Section de PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement devant la Faculté Mixte
de Médecine et de Pharmacie de LYON

le 18 Avril 1967

par

Bernard VADOT

né le 18 Mai 1940

à COSNE-SUR-LOIRE (Nièvre)



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552609_0006

UNIVERSITÉ DE LYON
FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE
DE LYON

Année 1967 - N° 531

TITRE DE LA THÈSE

ETUDE DE LA POLLUTION DES EFFLUENTS
URBAINS ET DES FLEUVES LYONNAIS
PAR LES TENSIO-ACTIFS ET
EMULSIFIANTS NON-IONIQUES

THÈSE

pour le Doctorat de l'Université de Lyon

Section de PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement devant la Faculté Mixte
de Médecine et de Pharmacie de LYON

le 18 Avril 1967

par

Bernard VADOT

né le 18 Mai 1940

à COSNE-SUR-LOIRE (Nièvre)

UNIV.
LEIDEN

FACULTE MIXTE DE MEDECINE
ET DE PHARMACIE DE LYON

PERSONNEL de la FACULTE

Doyens Honoraires :

M. J. LEPINE - Membre de l'Institut
M. H. HERMANN - Correspondant de l'Institut

Doyen :

M. J. F. CIER

Assesseurs :

M. M. LEVRAT
M. J. DORCHE

Conseiller Administratif

M. H. PRUVOST

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. PATEL - LEPINE --TRILLAT - GARIN - GATE -
MARTIN - GABRIELLE - SANTY - DUCLOS -
GUILLEMINET - HERMANN - ROCHET -
POLLOSSON - ENSELME - WERTHEIMER -SARROUY
BANSILLON - DECHAUME - LACROIX.

PROFESSEURS

MM. J. CIBERT	Clinique urologique
P. PONTUS	Physique biologique (détaché à Beyrouth)
M. CHAMBON	Chimie organique et toxicologie
F. PAUPERT-RAVAULT	Clinique médicale B
R. FROMENT	Clinique et prophylaxie cardio-vasculaires
P. CROIZAT	Clinique médicale C
P. MALLET-GUY	Clinique chirurgicale A
L. REVOL	Pharmacie galénique
H. PIGEAUD	Clinique obstétricale
J. BOURRET	Médecine du Travail
M. LEVRAT	Clinique médicale A
R. SOHIER	Bactériologie, Virologie, Immunologie
G. NETIEN	Botanique et Cryptogamie
P. BERTRAND	Clinique chirurgicale C
A. BADINAND	Chimie analytique pharmaceutique

MM. B. DREVON	Pharmacie chimique et Pharmacologie
L. ROCHE	Médecine légale et Déontologie
J. COUDERT	Parasitologie et Pathologie exotique
P. MOUNIER-KUHN	Clinique d'Oto-Rhino-Laryngologie et d'Audiophonologie
L. PAUFIQUE	Clinique Ophtalmologique
H. THIERS	Clinique de Dermatologie, Syphiligraphie et Allergologie
J. BRUN	Clinique de Pneumophtisiologie
J. CREYSSEL	Clinique chirurgicale orthopédique et traumatologique
M. DARGENT	Clinique carcinologique
M. BERGER (1)	Physique nucléaire appliquée à la Médecine
A. GUICHARD	Anatomie pathologique
P. GIRARD	Pathologie générale et expérimentale
M. GIRARD	Clinique médicale D
M. LATARJET	Anatomie
R. PEYCELON	Clinique chirurgicale B
A. VACHON	Pathologie médicale
P. GALY	Physio-pathologie des voies respiratoires
J. PAPILLON	Radiologie
M. JEUNE	Clinique médicale infantile et Hygiène du 1er âge
A. GONIN	Thérapeutique
P. MONNET	Clinique médicale infantile B
J. CHATONNET	Physiologie B
P. GUINET	Clinique endocrinologique
H. COLLET (1)	Chimie générale et pharmaceutique
A. TRILLAT	Clinique de chirurgie orthopédique
Ch. FREIDEL	Clinique stomatologique
J. MARION	Clinique de chirurgie et d'Orthopédie infantiles
J. DORCHE	Matière médicale et Législation pharmaceutique
L. MANSUY (1)	Neurochirurgie
L. REVOL (1)	Hématologie
J. LECUIRE (1)	Neurochirurgie
H. LIARAS (1)	Clinique chirurgicale propédeutique
L. PERROT	Chimie
J.F. CIER	Physiologie A
J. PERRIN	Thérapeutique chirurgicale et Chirurgie opératoire
P. GOINARD (1)	Clinique thérapeutique chirurgicale et chirurgie expérimentale
P. MICHAUD	Clinique de Chirurgie cardiaque
M. PONT (1)	Médecine générale
J. TRAEGER (1)	Pathologie métabolique et rénale
J. MATHIEU	Clinique gynécologique
G. FAUCON	Biologie médicale et Pharmacodynamie
A. BERTOYE	Clinique des Maladies infectieuses
G. VIGNON	Hydrologie thérapeutique, Climatologie et Ecologie sociale
D. VINCENT	Biochimie appliquée
A. CIER	Pharmacodynamie
L. COLOBERT	Chimie biologique et médicale
X	Pathologie chirurgicale
X	Clinique neuro-psychiatrique et d'Hygiène mentale
X	Physiologie et Pathologie obstétricales
X	Hygiène et Action sanitaire et sociale
X	Histologie et Embryologie

(1) Professeurs à titre personnel.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. ROMAN	Parasitologie
FEROLDI	Anatomie pathologique
MORET	Physique biologique
ODDOUX	Botanique et Cryptogamie
de SOLLIERS	Chimie analytique
DESPIERRES	Médecine générale
GARIN	Parasitologie
TOLOT	Médecine du Travail
THIVOLET	Hygiène
MALLEIN	Chimie analytique
PINET	Electro-radiologie
COLOMB	Dermatologie

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES TITULAIRES

MM. CREYSSSEL R.	Chimie biologique
GUYOTAT	Neuro-psychiatrie
DESCOTES	Chirurgie générale
JOUVET	Pathologie expérimentale
PEYRIN	Physique biologique
TOMMASI	Anatomie pathologique
BUFFARD	Electro-radiologie
LEJEUNE	Médecine générale et thérapeutique
de MOURGUES F.	Stomatologie
NAUSSAC	Maladies infectieuses
REBOUILLAT	Chirurgie générale
ROMAGNY	Pédiatrie
DELAHAYE	Médecine générale
DELEUZE	Anesthésiologie
GIRAUD	Electro-radiologie diagnostic et thérapeutique
MICHEL	Anesthésiologie
FRANCOIS	Pédiatrie et Puériculture
MICHOULIER	Chirurgie générale
LAMBERT	Médecine générale
FRIES	Médecine générale
GILLY	Pédiatrie
ROBERT	Médecine générale
BOUCHET	Anatomie
BETHENOD	Pédiatrie
GERMAIN	Immunologie, sérologie, hématologie
KALB	Pneumo-phtisiologie
LARBRE	Pédiatrie
SOUSTELLE	Médecine générale
VINCENT	Bactériologie, parasitologie, virologie
GIROD	Histologie et Embryologie
GRAS	Chimie biologique
COLIN	Médecine légale
BERTRAND	Chimie biologique
MARET	Chirurgie générale

MM. VIALLIER-RAYNARD	Bactériologie
CHOLLAT	Electro-radiologie
FLEURETTE	Bactériologie
FLANDROIS	Physiologie
MOREL	Hématologie
TERMET	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
FREDERICH	Pharmacologie
DAUDET	Chirurgie infantile
BRUNE	Médecine générale et Thérapeutique
LOMBARD-PLATET	Chirurgie générale
BOUVIER	Rhumatologie
FREYCON	Pédiatrie
LAPRAS	Neuro-chirurgie
PELLET	Physiologie
DUQUESNEL	Electro-radiologie
DEJOUR	Orthopédie et Traumatologie
MOULIN	Dermato-vénérologie
PERRIN-FAYOLLE	Pneumo-phthisiologie
PALIARD	Médecine générale et Thérapeutique
MORGON	O.R.L.
PAUPERT-RAVAULT M.	Ophthalmologie
MOTIN	Anesthésiologie
PASQUIER	Médecine générale et Thérapeutique
VAUZELLE	Anatomie pathologique
CZYBA	Histologie et Embryologie
CABANAC	Physiologie
TOURAINÉ	Pneumo-phthisiologie
BEL	Médecine générale et Thérapeutique
CHARVET	Gynécologie obstétrique
BRAILLON	Anatomie et Chirurgie générale
VILLIERS	Chirurgie générale
LOUISOT	Chimie biologique et Chimie des Explorations fonctionnelles
COURJON	Neuro-psychiatrie
MORNEX	Médecine générale

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES STAGIAIRES

MM. FAVRE-GILLY	Hématologie
RIFFAT	Hygiène
ROLLET	Pharmacie galénique
BIZOLLON	Physique

AGREGES EN EXERCICE

MM. BONAMOUR	Ophthalmologie
FRANCILLON	Chirurgie générale
NOTTER	Gynécologie obstétrique
de MOURGUES G.	Chirurgie générale
DUMONT Martial	Obstétrique
SCHOTT	Neuro-psychiatrie
DEVIC	Médecine générale
SAUBIER	Chirurgie générale
DURAND	Urologie
HUGONNIER	Ophthalmologie
ALLEGRE	Neuro-chirurgie
GARDE	Médecine générale
FAYSSE	Orthopédie
GAILLARD	Oto-Rhino-Laryngologie
PERRIN A.	Médecine générale
NORMAND	Médecine générale
MOUNIER-KUHN A.	Chirurgie générale
CHASSARD	Electro-radiologie
GARMIER	Obstétrique
DUMAS	Stomatologie
SCHNEPP	Orthopédie
NOEL	Médecine générale

Examineurs de la Thèse :

Président : M. le Professeur M. CHAMBON

Assesseurs : MM. L. PERROT
J. THIVOLET
M. ROLLET

A MA GRAND-MERE

Qui m'a toujours entouré de
sa plus tendre affection.

A MON PERE, A MA MERE

Bien faible témoignage de mon
amour filial et de ma profonde
reconnaissance.

A MA BELLE-MERE

En gage de ma profonde
gratitude.

A MA FEMME

Ce travail fut le nôtre

A MA FILLE Nathalie

A TOUS MES PARENTS ET AMIS.

- - - - -

A NOTRE MAITRE ET PRESIDENT DE THESE

Monsieur le Professeur M. CHAMBON

Officier de la Légion d'Honneur
Professeur de Chimie organique
et de Toxicologie

Qui, après nous avoir inspiré le sujet de cette thèse, en a lui-même guidé les recherches et nous a prodigué en toutes occasions conseils et encouragements.

Durant les années passées en son laboratoire, il nous a fait profiter de sa compétence et de son érudition scientifiques.

Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de notre respectueux attachement et de notre profonde reconnaissance.

A NOS JUGES

Monsieur le Professeur L. PERROT

Professeur de Chimie
Pharmacien-chef des Hôpitaux

Dont l'enseignement nous fut précieux.
Qu'il veuille bien trouver ici l'expression
de nos respectueux remerciements et de
notre profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur J. THIVOLET

Professeur d' Hygiène

Il nous fait l'honneur de bien vouloir
faire partie de notre jury.

Qu'il nous soit permis de lui adresser
l'expression de notre profonde gratitude.

Monsieur le Professeur Agrégé M. ROLLET

Maître de Conférences Agrégé
de Pharmacie Galénique

Qui a bien voulu juger ce travail.
Nous lui exprimons nos respectueux re-
merciements.

A Madame R. MARTINI

Docteur en Pharmacie
Assistante au Laboratoire de Chimie
Organique et de Toxicologie

Nous lui adressons nos vifs remerciements
pour l'aide concrète qu'elle nous a apportée
dans la réalisation de ce travail.

A Monsieur et Madame VO PHI

En amical souvenir des années passées au
laboratoire et en remerciements de leur aide.

A NOS MAITRES DE LA FACULTE DE MEDECINE

ET DE PHARMACIE DE LYON

-=-=-

INTRODUCTION

L'eau fluviale ou lacustre fut, de tout temps, considérée comme le véhicule naturel permettant à l'homme de se débarrasser de tout ce dont il ne pouvait plus se servir. Aussi n'est-il pas surprenant qu'aujourd'hui encore, certains cours d'eau soient qualifiés de "rivières-égouts". En effet, la pollution de cet élément fondamental peut avoir diverses origines : la pollution radioactive des eaux est provoquée par le rejet des eaux radio-actives de l'industrie atomique ou de laboratoires utilisant des corps radio-actifs ; la pollution thermique est due au déversement d'eaux chaudes dans les rivières. Mais la source de pollution des eaux la plus importante est provoquée, sans aucun doute, par les eaux usées domestiques, les eaux-vannes et aussi les effluents industriels.

Maintes fois, des cris d'alarme furent lancés par certains organismes soucieux de la santé publique mais ceux-ci restèrent longtemps sans écho auprès des autorités légiférantes, surtout en ce qui concerne les eaux usées domestiques. La circulaire du 12 mai 1950 du Ministère de la Santé reproduit les conditions que doivent remplir les eaux épurées, conditions fixées le 12 février 1950 par le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France. En fait, ces recommandations sont loin d'être toujours suivies : seule une faible partie des eaux d'égouts issues des agglomérations urbaines subit en France un traitement convenable, par suite de la négligence des municipalités ou de l'insuffisance de leurs ressources financières. La pollution croissante des cours d'eau représente une insalubrité qui mérite d'être soulignée.

Au problème de la présence de substances fermentescibles, toxiques, s'est ajouté celui des mousses inesthétiques, révélatrices des détergents aux nuisances diverses.

Cependant, depuis une dizaine d'années, mais surtout à partir de 1961, à la suite de la promulgation de la loi allemande, les pouvoirs publics se sont penchés sur ce grave problème : ils prirent à l'étranger et envisagent de prendre en France, les mesures pour réglementer la vente de substances tensio-actives, à usage domestique ou industriel, ne répondant pas à certaines normes.

Dans la lignée des travaux effectués sous la direction de Monsieur le Professeur CHAMBON sur la pollution des eaux de l'agglomération lyonnaise par les détergents anioniques et leur auto-épuration, le travail que nous avons entrepris, suggéré par notre Maître, apporte un complément à l'étude de la pollution de ces eaux par les détergents.

La pollution des eaux par les surfactifs non-ioniques du type poly-oxyéthyléné, utilisés très largement à des fins multiples, fut l'objet de notre travail.

Nous avons adopté le plan suivant :

PREMIERE PARTIE

- = -

TRAVAUX ANTERIEURS

CHAPITRE PREMIER

Historique des surfactifs.

Définition et classification des tensio-actifs non-ioniques.

Préparation des surfactifs non-ioniques polyoxyéthylénés.

Production des surfactifs non-ioniques.

CHAPITRE DEUXIEME

Propriétés physiques des surfactifs non-ioniques.

Propriétés des solutions diluées de surfactifs non-ioniques.

Usages des surfactifs non-ioniques.

CHAPITRE TROISIEME

Détection et identification des surfactifs non-ioniques.

Extraction et séparation des surfactifs non-ioniques.

Méthodes de dosage des surfactifs non-ioniques.

CHAPITRE QUATRIEME

Toxicologie des surfactifs et émulsifiants non-ioniques.

Métabolisme.

CHAPITRE CINQUIEME

Biodégradation des surfactifs non-ioniques.

DEUXIEME PARTIE

- - -

TRAVAUX PERSONNELS

CHAPITRE PREMIER

Etablissement de méthodes de dosage des surfactifs et émulsifiants polyoxyéthylénés.

CHAPITRE DEUXIEME

Identification et séparation des composés polyoxyéthylénés.

- . Réactions d'identification des surfactifs et émulsifiants non-ioniques.
- . Extraction et concentration
- . Séparation chromatographique
- . Electrophorèse.

CHAPITRE TROISIEME

Pollution des eaux et des effluents urbains.

- . Détermination quantitative colorimétrique
- . Etude par dosage chimique de la biodégradation des dérivés non-ioniques.
- . Etude chromatographique de la pollution des eaux et de la biodégradation des surfactifs et émulsifiants non-ioniques.

TROISIEME PARTIE

-=-

Discussion.

QUATRIEME PARTIE

-=-

Conclusions.

Bibliographie.

PREMIERE PARTIE

- - -

TRAVAUX ANTERIEURS

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE des SURFACTIFS de SYNTHESE

Préparé empiriquement et utilisé dès l'antiquité - Pline le mentionnait déjà - le savon fut pendant de nombreux siècles le seul détergent, c'est-à-dire la seule substance qui "nettoie". Il fallut attendre les travaux de CHEVREUL en 1823 pour connaître le mécanisme chimique de la saponification. A partir de ce moment et surtout après la découverte de LEBLANC concernant la soude caustique, l'industrie de la savonnerie connut une période très prospère notamment à Marseille, port importateur des corps gras d'origine exotique et coloniale. Mais comme toutes les industries florissantes, celle-ci continua sur sa lancée en ne cherchant nullement à modifier les recettes ancestrales (25). Les Allemands, moins favorisés pour le commerce colonial, s'orientèrent vers la synthèse et découvrirent, en 1875, les sulforicinate qui furent les premiers détergents synthétiques à concurrencer le savon, d'autant plus qu'ils ne présentaient pas les inconvénients de ce dernier tels que précipitation par les sels de calcium présents dans les eaux dures, impossibilité de l'utiliser dans un grand nombre d'industries, notamment dans la teinturerie (241) (342).

Continuant leurs recherches, les chimistes allemands synthétisèrent le premier véritable tensio-actif anionique industriel, le "NEKAL" ou di-isopropylnaphtalène-sulfonate de sodium (143). Utilisé dès son apparition sur le marché, comme succédané de savon, surtout dans les industries textiles du Nord de la France, ce dernier fut peu à peu supplanté par d'autres détergents au

fur et à mesure de leur découverte (25) (108). La deuxième guerre mondiale laissa le savon à la première place sur le marché. Mais dès 1945, les produits surfactifs synthétiques connurent un engouement intense vis-à-vis du consommateur (108). D'après SWEISHEIMER (335) la quantité de détergents de synthèse augmenta aux Etats-Unis de 900% alors que celle du savon baissait de 50%, ceci en moins de 12 ans. Depuis cette avance n'a pas cessé de croître avec, cependant, à l'heure actuelle un ralentissement sensible dû au fait que, malgré ses défauts, le savon a des propriétés que ne possèdent pas ces surfactifs.

DEFINITION et CLASSIFICATION des SURFACTIFS

L'étude des propriétés physico-chimiques étonnantes de ces grosses molécules de savon responsables de leurs propriétés détergentes devait conduire à une connaissance élargie des activités de surface, du fait de l'abaissement de la tension superficielle qu'ils provoquent dans leur solution. C'était la voie ouverte à la recherche de molécules plus actives à leur définition ou même dosage plus spécifique, mais aussi à la possibilité de nouvelles utilisations.

A l'expression primitive éthymologique de détergent se superposent bientôt beaucoup plus générales celles de "tensio-actif", "surfactif".

I - DEFINITION

=====

Le "détergent" est un produit complexe contenant un ou plusieurs surfactifs et des composés minéraux (carbonates, phosphates ...) qui possèdent le pouvoir "détergent" (40) associés souvent à d'autres matières organiques améliorantes (carboxy-méthylcellulose).

Le tensio-actif appelé aussi surfactif, syndet et récemment tenside, est défini par un certain nombre d'auteurs (10) (25) (51) (181) (259), d'organisation nationale comme l' A.F.N.O.R. (2) ou internationale comme l'I.S.O. (International Standards Organisation) ou le C.I.D. (Comité International de la Détergence). La définition commune proposée par ces deux derniers organismes est la suivante :

" Un surfactif est un composé chimique qui, dissous ou mis en suspension dans un liquide est préférentiellement adsorbé à une interface, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques ou

chimiques d'intérêt pratique. La molécule du composé comporte au moins un groupement susceptible d'assurer une affinité pour les surfaces nettement polaires, d'entraîner le plus souvent la solubilisation dans l'eau et un radical ayant peu d'affinité pour l'eau". (259).

II - CLASSIFICATION

=====

A la suite de plusieurs réclamations émises au cours du premier Congrès mondial de la détergence, ^{une} commission spéciale d'études fut formée pour l'établissement d'une classification internationale des surfactifs. Celle-ci pouvait avoir plusieurs bases (10) (68) (140). Finalement le C.F.D. (Comité Français de la Détergence) fit adopter par les autres pays un système de classification reposant essentiellement sur la dissociation électrolytique des surfactifs, c'est-à-dire sur la nature du groupement polaire hydrophile. Cette classification est la suivante :

- A) Surfactifs anioniques
- B) Surfactifs cationiques
- C) Surfactifs non-ioniques
- D) Surfactifs ampholytes.

A - Surfactifs anioniques :

Les surfactifs anioniques sont caractérisés par la présence dans la même molécule :

- d'un groupement hydrophobe ou lipophile constitué par une ou plusieurs chaînes linéaires,
- d'un groupement hydrophile ou lipophile constitué par une fonction anionique, carboxylique ou sulfonique, salifiée par des cations divers.

On distingue généralement 5 sortes de surfactifs anioniques. Parmi ceux-ci les plus importants et les plus connus sont :

- le savon est un sel d'acide gras (le plus souvent palmitate, stéarate) ayant pour formule générale $R - COOM$ où R représente l'acide palmitique ou stéarique et M représente un anion tel que Na^+ dans le savon ordinaire pour le lavage; K^+ dans le savon noir; Ca^{++} , Mg^{++} , Pb^{++} dans le savon utilisé dans l'industrie du plastique; Li^+ utilisé dans l'industrie des lubrifiants; Al^{+++} utilisé comme agent gélifiant; NH_4^+ dans l'industrie cosmétologique.

- les alkyl-sulfates d'alcools primaires du type lauryl-sulfate dont la formule est :

$$CH_3 - (CH_2)_{10} - CH_2O - SO_2 - OM$$

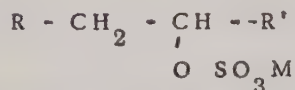
- les alkyl-sulfonates tels que l' "Igepon A" qui est l'ester de l'acide oléique et de l'acide hydroxyéthyl-sulfonique ou l' "Igepon B" qui est l'amide de l'acide oléique et de l'acide amine-éthyl-sulfonique. Leur formule générale est :



- les alkyl-aryl-sulfonates du type dodécyl-benzène-sulfonate dont la formule est :

$$(C_{12}H_{23}) - C_6H_5 - SO_3 M$$

- les alkyl-sulfates d'alcools secondaires du type "Teepol" :

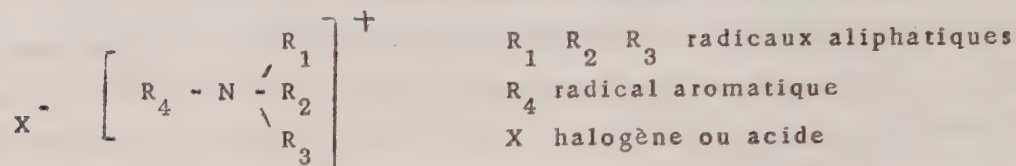


B - Surfactifs cationiques

Théoriquement les agents de surface cationiques sont caractérisés par le fait qu'ils fournissent en solution aqueuse des ions organiques chargés positivement, c'est-à-dire des cations.

Dans la pratique, les agents de surface cationiques sont le plus généralement des chlorures d'amines, des dérivés d'ammonium quaternaire, l'atome d'azote étant fixé soit sur une chaîne ouverte (amine vraie) soit cyclique (pyridine, quinoléine) les autres étant du type phosphonium ou sulfonium.

La formule générale d'un tel surfactif ammonium quaternaire est:



A des doses très faibles, ils ont des propriétés désinfectantes et germicides très intéressantes. Ils ne sont pas employés comme détergents mais, malgré leur prix de revient élevé, ils servent au mordantage ou au matage des tissus.

C - Surfactifs non-ioniques

KIGER (187) donne des surfactifs non-ioniques la définition suivante:

" Molécule renfermant des groupements hydroxylés hydrophiles et des groupements lipophiles : les groupements hydroxylés ne s'ionisent pas en solution".

Généralement, les surfactifs non-ioniques sont classés de la façon suivante (66) (304) :

- Composés naturels

Les saponines sont des produits naturels provenant du marron d'Inde, de l'écorce de Quillaya (Bois de Panama), du fruit du Savonnier des Antilles (Sapindus saponaria).

- Composés synthétiques

Deux sortes de surfactifs non-ioniques peuvent être distingués selon qu'ils possèdent ou non une chaîne hydrophile polyoxyéthylénée.

1) Surfactifs non-ioniques sans chaîne polyoxyéthylénée

a) Les alkanolamides sont des produits de condensation d'un acide gras, représentant le radical hydrophobe avec une alkanolamide comme la mono-éthanolamine, la tri-éthanolamine connue sous le nom commercial d' "ALKATERJE" (342).

b) L'anhydrosorbitol (sorbitan) et l'anhydromannitol (mannitan) possèdent des fonctions hydroxylées qui peuvent être estérifiées : lorsqu'une seule de ces fonctions est estérifiée par un acide gras, le dérivé obtenu à partir du sorbitan est commercialisé sous le nom de "SPAN" alors que l'ester du mannitan l'est sous le nom de "ARLACEL".

c) Dernièrement apparurent sur le marché des composés appelés "Sucroglycérides". Résultant de la transestérification d'un triglycéride naturel (huile de palme, suif, saindoux ou huile de coprah) par le saccharose, ces corps complexes sont formés d'un mélange de mono- et de di-glycérides et de mono- et poly-esters de saccharose (261).

Comme les surfactifs précédents, ces composés présentent une structure hydrophile et lipophile qui leur confèrent des propriétés tensio-actives originales. Cependant, ces corps présentent une tendance lipophile très marquée (261).

2) Surfactifs non-ioniques à chaîne oxyéthylénée

Actuellement les surfactifs non-ioniques oxyéthylénés sont, quant à leur tonnage et la diversité de leurs applications, les plus nombreux.

La chaîne polyoxyéthylénée hydrophile est fixée par une liaison, plus ou moins facilement hydrolysable, à un radical hydrophobe de constitution chimique très variée.

La classification de ces surfactifs est fondée sur la nature du groupement lipophile. Ainsi nous aurons :

a) Les alcools gras

L'exemple classique est celui de l'alcool oléique sur lequel peuvent se fixer jusqu'à 30 molécules d'oxyde d'éthylène. Ce corps est synthétisé par la "Badische Anilin-und Soda Fabrik" sous le nom d' "Emulphor O".

Leur formule générale est : $R - CH_2 - O - (CH_2 - O - CH_2)_n - H$

R étant le radical alkyl de l'alcool gras.

La pharmacopée anglaise a retenu le "Cetomacrogol 1000" qui est le produit de condensation de l'alcool cétylique avec l'oxyde d'éthylène.

b) Les esters d'acides gras et de sorbitan ("SPANS") ou de mannitan ("ARLACEL") peuvent être éthérifiés par l'oxyde d'éthylène dont le nombre d'unités est généralement compris entre 2 et 6. Les corps ainsi obtenus forment la série des "TWEENS".

Le "Polysorbate" des pharmacopées française et américaine est un surfactif non-ionique constitué de mono-esters oléfiques de sorbitan sur lequel 20 molécules d'oxyde d'éthylène sont fixées. Il est plus connu sous son nom commercialisé de "Tween 80".

c) Une chaîne alkyl-phénolique peut former le radical hydrophobe sur lequel, par une liaison éther, se fixe une chaîne polyoxyéthylénée de longueur variable. La partie hydrophobe de la molécule est constituée par un groupement aromatique de un ou plusieurs cycles portant une fonction phénolique et une ou plusieurs chaînes alkyl, normales ou ramifiées, ces chaînes pouvant comporter entre 5 et 18 atomes de carbone.

La formule générale de ces surfactifs est :

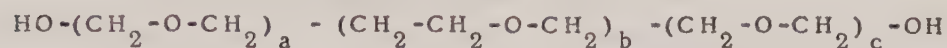


Chaque nom commercial correspond à un composé défini : par exemple le "Triton X 45" résulte de la condensation du tert-octyl-phénol avec 5 molécules d'oxyde d'éthylène.

Pas un de ces composés n'est inscrit à une pharmacopée.

d) La chafne polyoxypropylénée beaucoup moins hydrophile que la chafne polyoxyéthylénée joue le rôle de radical hydrophobe dans les composés connus sous le nom commercial de "PLURONICS".

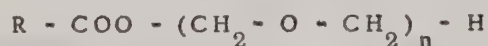
Inscrits uniquement à la pharmacopée américaine, ces composés ont pour formule générale :



e) L'addition de radicaux hydrophiles aux "Sucroglycérides" permet de contrebalancer la tendance nettement lipophile de ces composés. Ainsi l'oxyéthylénation de ces sucro-glycérides permet d'obtenir des tensio-actifs qui possèdent des propriétés particulières très intéressantes. Cependant ces sucro-glycérides oxyéthylénés ne sont pas encore très utilisés.

f) Les acides d'origines diverses forment la partie hydrophobe d'un grand nombre de molécules surfactives non-ioniques oxyéthylénées.

Ces surfactifs ont pour formule générale :



Relativement nombreux sont ceux inscrits aux différentes pharmacopées. Le Codex Français a retenu le stéarate de polyoxyéthylène-glycol 300 qui est un mélange de mono- et de diesters de P.E.G. 300 des acides palmitique et stéarique. La Pharmacopée Américaine cite le monostéarate de polyoxyéthylène-glycol 400 où $n = 40$.

L'industrie a commercialisé ces esters polyoxyéthylénés sous différents noms : les "MYRJ", et les "NEUTRONIX"...

Les acides gras et résiniques contenus dans le "Tall-Oil" qui est préparé par scission par l'acide sulfurique des écumes obtenues au cours de la fabrication de la pâte à papier, forment une matière première très économique. Ces acides estérifiés par une chaîne polyoxyéthylèneglycollique forment le groupe de surfactifs non-ioniques qui, aux Etats-Unis, a connu en 1960 un succès considérable (100).

g) Les alkanolamides d'acides gras peuvent être oxyéthylénés. Les surfactifs obtenus sont commercialisés sous le nom d' "ETHOMIDS".

Enfin, nous citerons les surfactifs à liaison thio-éther.

h) Les surfactifs aminoxydés.

Ce nouveau type de surfactif fut découvert en 1934 par GUNTHER & Coll. (144). Ces auteurs ont décrit un aminoxyde à haut poids moléculaire utilisé comme détergent, émulsionnant et dispersant. La préparation de ces surfactifs aminoxydes se fait en oxydant une amine tertiaire par le perhydrol.



Par leur formule, ces composés commercialisés sous le nom d' "AMMONYX", se rapprocheraient des surfactifs cationiques mais leur comportement en milieu neutre et alcalin, est semblable à celui des surfactifs non-ioniques. Ils possèdent d'excellentes propriétés moussantes, mouillantes, et dispersantes, si bien qu'ils sont incorporés dans les poudres à laver commercialisées. Leur action désinfectante les fait utiliser pour les soins du corps et dans les shampooings. Enfin ils sont biologiquement "doux" (211) c'est-à-dire biodégradables.

D - Surfactifs ampholytes

Ce sont des agents de surface qui, selon les conditions du milieu peuvent agir comme anioniques ou comme cationiques. La plupart sont des acides aminés. Bien que fort intéressants par leurs propriétés, de tels produits n'ont pas encore un développement industriel notable.

En fait, tout surfactif synthétique - actuellement leur nombre est voisin de 500 (69) - fait partie de l'un de ces groupes mais tous ayant un nom commercialisé, il est difficile d'en connaître la formule. Pour faciliter la recherche de celles-ci, des index tenus constamment à jour sont publiés. Le plus connu est celui de SISLEY (318).

LES POLYOXYETHYLENES - GLYCOLS

Les Polyoxyéthylène-glycols ou P.E.G. sont définis par le Codex Français comme étant des polymères de condensation de l'oxyde d'éthylène et d'eau représentés par la formule générale :



dans laquelle n varie, selon les corps, de 3 à 225.

La Pharmacopée française de 1965 a pour la première fois retenu les P.E.G. 300, 400, 1540 et 4000 et cite le P.E.G. 1500 qui est un mélange à poids égal de P.E.G. 300 et de P.E.G. 1540. La Pharmacopée britannique inscrit le P.E.G. 4000 (hard macrogol) et le P.E.G. 300 (liquid macrogol) et signale que ces produits sont incompatibles avec les phénols et réduisent l'activité des autres antiseptiques comme les ammonium quaternaires.

Le P.E.G. 400 et le P.E.G. 4000 (Carbowax 400 et 4000) sont inscrits à la Pharmacopée américaine.

PREPARATION

La découverte des "NEKALS" (143) et leur large domaine d'utilisation incitèrent différentes firmes industrielles à intensifier leurs recherches dans le domaine des surfactifs de synthèse. C'est ainsi qu'entre les deux guerres mondiales apparurent les premiers polymères d'oxyde d'éthylène. Nous rappellerons brièvement les découvertes les plus marquantes pendant cette période (74).

- 1921 - première synthèse des alkylsulfates
- 1928 - synthèse industrielle des corps gras
- 1929 - SCHOELLER et WITTWER (295) réussirent à fabriquer les premiers composés non-ioniques en faisant réagir l'oxyde d'éthylène sur des corps gras. Ils obtinrent ainsi les premiers surfactifs de type non-ionique.
- 1930 - Synthèse des alkylarylsulfonates
- 1931 - synthèse des amides grasses sulfonées
- 1930 - 1933 - synthèse industrielle des surfactifs non-ioniques. L'année 1932 voit l'apparition sur le marché des premiers produits industriels condensats d'oxyde d'éthylène sur les acides gras du type Emulphor (305).
- 1937 - Les alkylphénols oxyéthylénés font leur apparition.

Depuis, la production de ces surfactifs non-ioniques n'a cessé d'augmenter. Les plus utilisés sont les produits de condensation d'alcools gras ou d'alkylphénols avec l'oxyde d'éthylène. Leur succès fut tel, qu'en 1957, un symposium sur la préparation de ces corps fut organisé par la "CHEMICAL SPECIALTIES MANUFACTURERS ASSOCIATION" de New-York (28).

D'autre part, un accroissement considérable de l'utilisation des P.E.G., notamment par les industries pharmaceutiques et cosmétologiques, est observé depuis la fin de la dernière guerre (274).

PROCEDES de SYNTHESE

Ils sont l'objet de nombreux brevets français et étrangers. Nous nous intéresserons principalement à la synthèse :

- d'un polyoxyéthylène-glycol (P.E.G.)
- d'un alkyl-phénol polyoxyéthyléné du type nonyl-phénol qui, aux Etats-Unis, représente plus des trois quarts de la production des composés surfactifs oxyéthylénés.

A - Préparation d'un polyoxyéthylène-glycol (P.E.G.)

En 1859, LAURENCO (208) obtint un P.E.G. par chauffage d'un mélange glycol-dibromoéthylène. La même année WURTZ (389) l'isole des sous-produits de la préparation des diéthylène-glycols phénoliques. En 1931, un Français, LEFORT (3) mettait au point le principe de l'oxydation directe de l'éthylène.

En 1936, une méthode de synthèse des P.E.G. fut décrite par PERRY et HIBBERT (263). Ces auteurs utilisaient la réaction du type éther de Williamson à partir de l' α -1,2-dichloroglycol et du glycolate monosodique. Le produit obtenu était un mélange de P.E.G. à poids moléculaires différents qui pouvait être séparé par extraction et cristallisation. Cette technique permet de condenser jusqu'à 186 unités d'oxyde d'éthylène et l'examen aux rayons X des produits formés révèle que ceux-ci sont semblables aux produits de polymérisation actuellement synthétisés.

La synthèse actuelle comprend deux étapes :

- préparation d'oxyde d'éthylène
- polymérisation de cet oxyde.

1) Préparation de l'oxyde d'éthylène

Il y a deux procédés :

- Procédé à la monochlorhydrine du glycol
- à partir de l'éthylène (3)

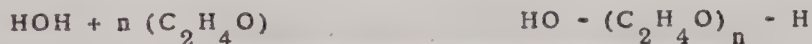
C'est aujourd'hui le procédé le plus utilisé. L'éthylène, obtenu à partir des crackings des pétroles est oxydé directement en présence d'air et d'un lit de catalyseur fixe ou "Fluid Catalyst". Généralement ce catalyseur est à base d'argent et la température de réaction est voisine de 250° C. Mais pendant la réaction, une proportion considérable d'éthylène est totalement oxydé en gaz carbonique.

L'oxyde d'éthylène est un gaz explosif, à odeur éthérée, aussi toxique que l'oxyde de carbone.

2) Polymérisation de l'oxyde d'éthylène

Bien que l'évolution des réactions ne soit pas aujourd'hui entièrement expliquée, la polymérisation s'effectue en présence de catalyseurs ou d'initiateurs convenables (2) (103) (329) (349).

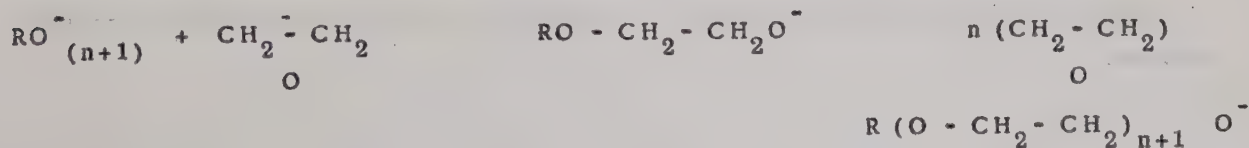
- Le catalyseur de la Société Française de catalyse généralisée est à base d'argent et permet d'obtenir des P.E.G. de poids moléculaire contrôlé à partir de la réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'eau (3).



Parmi les autres catalyseurs utilisés, il faut citer: le chlorure de zinc, le sodium, le potassium, le peroxyde de sodium, la soude (388).

Le mécanisme de la polymérisation paraît être influencé par le type de catalyseur utilisé.

- Des initiateurs de la réaction ont été employés par GEE & Coll. (121). Cet auteur propose la réaction suivante lorsque l'initiateur est le méthoxylate de sodium.



B - Préparation d'un alkyl-phénol polyoxyéthyléné

La préparation d'un tel dérivé se fait en deux étapes :

- 1) Préparation d'un alkyl-phénol
- 2) Oxyéthylénation de l'alkyl-phénol.

1) Préparation d'un alkyl-phénol

Dans cette préparation trois stades peuvent être distingués.

. La transformation en chlorure d'acide de l'acide à même condensation en carbones que la chaîne alkyl s'effectue en présence de PCl_3 .

. La réaction de Friedel et Crafts permet la fixation de ce chlorure d'acide sur le phénol en présence de AlCl_3 . Cette fixation s'effectue soit en ortho soit en para par rapport à la fonction phénolique. Ces deux isomères peuvent être séparés par cristallisation fractionnée ou par distillation fractionnée sous vide.

. La réduction du groupement cétonique s'effectue en milieu acétique, au moyen de l'amalgame de zinc et d'acide chlorhydrique. Une distillation fractionnée permet l'obtention de n-alkyl-phénol extrêmement pur. Ces corps ont des points de fusion inférieurs à 100°C . La pureté de l'alkyl-phénol a une importance considérable pour la réaction d'oxyéthylénation (70).

2) Oxyéthylénation de l'alkyl-phénol

Deux méthodes peuvent être employées :

- Ethérification directe
- Ethérification indirecte.

Ethérification directe

L'oxyde d'éthylène est introduit dans l'autoclave chauffé à 150°C et contenant l'alkyl-phénol liquide. Cet oxyde se fixe sur le phénol et se polymérise.

Un schéma général de la réaction de polymérisation a été proposé par FINE (103) : le cycle époxyde de l'oxyde d'éthylène s'ouvre, se combine avec l'atome d'hydrogène très réactif de l'alkylphénol, pour donner un alkyl-phénoxy-éthanol isolé par MILLER (230). Ce composé intermédiaire réagit avec une nouvelle molécule d'oxyde d'éthylène, et ainsi de suite jusqu'à l'obtention de la longueur de la chaîne polyoxyéthylénée désirée.

Celle-ci peut être contrôlée d'une part par la quantité d'oxyde d'éthylène mise en réaction, d'autre part par la détermination du point de trouble du surfactif qui permet de suivre l'évolution de l'oxyéthylénation de la molécule.

Toutefois, cette réaction est beaucoup plus lente avec les dérivés ortho qu'avec les dérivés para : la raison en est l'empêchement stérique provoqué par la chaîne alkyl (80) (226) (367).

Le milieu doit être absolument anhydre et la réaction exothermique se fait en présence de catalyseurs alcalins (KOH) (28) (193) (230) (388), métalliques (Na) (80) ou acides (327). Dans ce dernier cas, la température de réaction doit être basse mais la quantité de sous-produits est considérable (240).

Cependant, malgré ces précautions, la longueur des chaînes fixées est variable, car l'oxyde d'éthylène ne se répartit pas uniformément sur toutes les molécules de l'alkylphénol. FLORY (107) montra le premier l'hétérogénéité du produit final et établit une loi sur la répartition de la chaîne oxyéthylénée. En effet l'analyse fine d'un alkylphénol industriel théoriquement à neuf molécules d'oxyde d'éthylène permet de déceler des molécules à degré d'oxyéthylénation ou bien moindre, ou bien très supérieur (239) (365). Cette répartition suit la classique formule de Poisson (229). Cependant, WEIBULL et NYCANDER (377) donnèrent une autre formule plus simple de la répartition de ces chaînes. Cette formule fut confirmée par une distillation des composés (229).

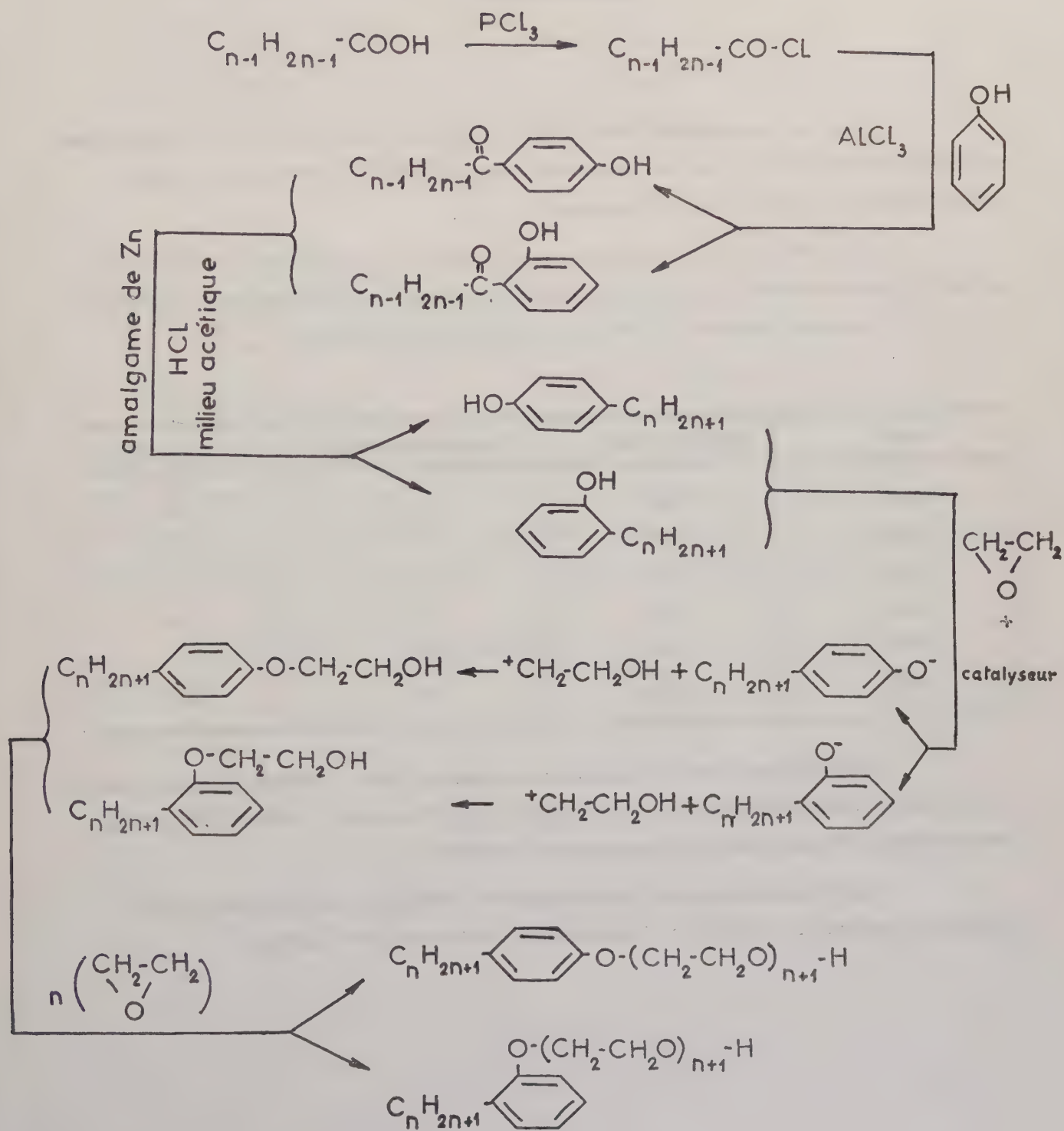
Pour purifier le surfactif, on peut le traiter soit par le charbon, soit par l'eau chaude (157).

Ethérification indirecte (303)

Les alkyl-phénols peuvent être transformés en dérivés polyoxyéthylénés sans utiliser l'oxyde d'éthylène, mais au moyen d'une réaction d'éthérification indirecte avec les polyglycols.

L'alkyl-phénol est chauffé avec un mélange de polyglycols et d'éther 2,2' - dichloro-diéthylique en présence de soude caustique. Un chlore de cet éther estérifie le groupement hydroxyle du polyglycol, tandis que l'autre estérifie le phénol.

PREPARATION D'UN ALKYLPHENOL OXYETHYLENE



PRODUCTION

Peu de statistiques françaises valables et détaillées de la production de substances tensio-actives de synthèse ont paru dans les différentes revues spécialisées que nous avons pu consulter.

Le tableau suivant permet de comparer la production française des surfactifs non-ioniques à celle des surfactifs totaux. Les chiffres sont exprimés à 100% de matières actives, et évalués en milliers de tonnes.

Année	Surfactifs totaux	Surfactifs non-ioniques	% non-ioniques
1949	14	0,3	0,5
1955	30,2	2	6,6
1958	50	2,5	5
1960	77	6,5	8,5
1962	90	10	9
1965	114	14	8,1

Ces chiffres malheureusement ne sont qu'une estimation. Les données pour l'année 1965 nous ont été communiquées par Monsieur COLSON (71) de la Société Melle-Bezons que nous remercions vivement.

La répartition de la production de surfactifs non-ioniques en ses différents groupes se fait pour l'année 1965 de la manière suivante :

<u>Production par classes</u>	<u>U. S. A.</u>	<u>France</u>
Alkylphénols oxyéthylénés	70	5,4
Corps gras oxyéthylénés (acides ou alcools)	40,6	4,8
Divers + alkanolamides	124	3,8
TOTAL	235,6	14,0
	=====	=====

Aux Etats-Unis, l'évolution actuelle de la tendance est celle-ci : les condensats polyoxyéthylénés à base d'alkylphénols doivent consolider leur avance : 60% de ces dérivés sont destinés aux usages industriels, notamment les nonyl-phénols qui, en 1959, représentaient 36.000 tonnes sur les 40.000. Les condensats alkanolamines-acides gras utilisant principalement la mono-éthanolamine, la di-isopropanolamine comme stabilisant de mousse pour formules de détergents solides anioniques, et la di-éthanolamine pour les liquides se répartissent en parties égales entre les usages industriels et les applications ménagères (108), mais connaissent actuellement un énorme succès.

Le groupe des polyéthoxyéthers d'alcools gras ont une production stable.

C H A P I T R E D E U X I E M E

P R O P R I E T E S P H Y S I Q U E S

Les surfactifs non-ioniques présentent une variété de propriétés que l'on peut diriger selon la nature de la fraction lipophile de la molécule et de la longueur de la chaîne hydrophile. Aussi n'est-il pas surprenant que depuis quelques années, de nombreux auteurs aient étudié les propriétés physico-chimiques de ces composés (46) (92) (229) (313) (350).

Les plus utilisés sont les dérivés polyoxyéthylénés des alkyl-phénols comme les nonyl-phénols, des alcools gras et des polymères de l'oxyde d'éthylène (polyoxyéthylène-glycols ou P.E.G.).

L'unité d'oxyde d'éthylène ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O}$) a un poids moléculaire de 44 : l'adjonction d'un certain nombre de ces unités à un nonyl-phénol aura pour conséquence d'augmenter sensiblement le poids moléculaire - le NP 4 a un poids moléculaire de 396, celui du NP 30 est de 1540 - et par suite de modifier ses propriétés physico-chimiques. Il en est de même pour les P.E.C.

I - ALKYLPHENOLS OXYETHYLENES

=====

A - Aspect

Au point de vue aspect, on passe de la consistance liquide limpide pour une chaîne oxyéthylénée courte à une consistance nettement visqueuse légèrement translucide, et même solide à la température ordinaire pour des chaînes oxyéthylénées de 30 unités d'oxyde d'éthylène (356).

B - Solubilité

Leur solubilité est due à la polarité aussi bien de la molécule qu'à celle des solvants organiques. En règle, générale, une augmentation du degré d'oxyéthylénation provoque une augmentation de leur solubilité dans les solvants polaires, mais une diminution de celle-ci dans les solvants moins polaires (38) (69) (93) (229).

a) Solubilité dans l'eau

Elle dépend avant tout du nombre d'unités d'oxyde d'éthylène qui forment la partie hydrophile : plus la chaîne oxyéthylénée est longue, plus le surfactif alkyl-phénolique est soluble. La solution ainsi obtenue a un pH compris entre 6 et 7,5.

La présence de doublets libres sur les oxygènes de la chaîne oxyéthylénée, permet la fixation de molécules d'eau - d'après KARABINOS (183) 2 à 4 molécules d'eau par oxygène de la liaison éther -. Cette particularité donne naissance par chauffage à un phénomène : le "Cloud point" des anglo-saxons, que l'on peut traduire par "Point de trouble" (183). Une définition en a été donnée par l'AOCS Official Method (383) : c'est la température à laquelle un trouble (cloud) se produit dans le mélange, trouble provoqué par la première étape de cristallisation. Ce "Point de trouble" varie avec la concentration en surfactifs (27) et en sels (206).

En effet, la solubilité dans l'eau des surfactifs non-ioniques est perturbée par la présence dans la solution de sels minéraux (sulfates, carbonates, chlorure de sodium) qui l'abaissent. Par contre, l'addition d'acides ou d'alcools permet une meilleure solubilité (206).

Cependant celle-ci n'est pas infinie ; la "concentration micellaire critique" (C.M.C.) est la concentration pour laquelle la surface de l'eau est saturée en surfactif, si bien que la tension superficielle ne varie plus (202). Elle est caractéristique de chaque surfactif et pour un surfactif donné, elle est influencée par la présence de sels (206). SHICK (313) a montré que cette CMC augmentait avec la longueur de la chaîne oxyéthylénée.

b) Solubilité dans les différents solvants

Ces composés sont pratiquement tous solubles dans la plupart des solvants organiques sauf l'éther de pétrole où la solubilité est conditionnée par la longueur de la chaîne oxyéthylénée; seuls les composés à courte chaîne oxyéthylénée y sont solubles.

MAYHEW et Coll. (229), JOLY (178), AINSCOW (4) ont déterminé la solubilité du nonylphénol à différents degrés d'oxyéthylénation. Le tableau n° II résume les travaux de divers auteurs et permet de confronter les propriétés physiques des différents composés polyoxyéthylénés alkylphénoliques.

C - Constantes physiques

Parmi les plus importantes il faut citer : la densité, qui par rapport à l'eau est pour tous ces composés légèrement supérieure à 1 (178) (356); la viscosité (83) (356) ; le point de fusion (83) ; l'indice de réfraction (43) (82) (83) (367).

D - Stabilité

Ils sont stables en milieu acide ou basique et en solution saline. La chaleur ne commence à les décomposer qu'après deux heures de chauffage à 100° C (262).

TABLEAU n° II

SOLUBILITE DES ALKYLPHENOLS ETHOXYLES (10% P/V) AINSOW (4) JOLY (178)

Produit	% OE	Aspect à 20° C	Densité à 20° C	Solubilité Eau	CMC µM/l	1	2	3	4	5	6	7	8	9
OP 6		liquide	1,045	-	180	+	+	+	±	+	+	+	-	+
OP 9		liquide	1,056	±	290	+	+	+	±	+	+	+	-	+
NP 4	45	liquide	1,023	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+
NP 5,5	52	liquide	1,035	±	-	+	+	+	±	+	+	+	-	+
NP 6	55	liquide	1,037	±	-	+	+	+	±	+	+	+	-	+
NP 6,5	55	liquide	1,038	±	-	+	+	+	±	+	+	+	-	+
NP 8	61	liquide	1,055	+	-	+	+	+	±	+	+	+	-	+
NP 9	64	liquide	1,058	+	85	+	+	+	+	+	+	+	-	+
NP 10	66	liquide	1,061	+	75	+	+	+	+	+	+	+	-	+
NP 12	70	liquide	1,068	+	100	+	+	+	+	+	+	+	-	+
NP 14	72	pâte	1,083	+	110	+	+	+	+	+	+	+	-	+
NP 25	83	solide	1,073	+	170	+	+	+	+	+	+	+	-	+
NP 35	87	solide	1,077	+	190	+	+	+	+	+	+	+	-	+

- insoluble
 ± dispersé
 + soluble

SOLVANTS:

1	Ethanol	4	Ether	7	Tétrachlorure de carbone
2	Isopropanol	5	Trichloréthylène	8	Ether de pétrole
3	Butanol tertiaire	6	Chloroforme	9	Kérosène

Abréviations :

1ère lettre détermine la chaîne alkyle N = nonyl O = octyl

2ème lettre P = phénol

Le chiffre indique le nombre d'unités d'oxyde d'éthylène fixées sur la fonction phénol

II - POLYOXYETHYLENE-GLYCOLS (P.E.G.)

=====

Un remarquable travail de synthèse et de confrontation des données relatives aux P.E.G. a été effectué par LEUENBERGER (210). Nous lui emprunterons de nombreux éléments de sa thèse de pharmacie pour décrire les propriétés physiques de ces composés.

Au point de vue aspect, les P.E.G. à poids moléculaires inférieurs à 600 sont des liquides généralement incolores, clairs, visqueux, alors que les P.E.G. à poids moléculaires supérieurs à 1000 sont des corps à consistance variant de celle de la vaseline à celle de la paraffine (12) (30).

La solubilité de ces produits dans l'eau est fonction du nombre d'unités d'oxyde d'éthylène et décroît lentement lorsque ce nombre augmente. La formation d'un hydroxyde polyoxonium :



est à l'origine de cette solubilité (391). Le pH des solutions est compris entre 4 et 7 selon le poids moléculaire (272) /

Leur solubilité dans les solvants organiques dépend de la polarité de ces derniers.

Nous avons résumé les données des différentes pharmacopées et les résultats pratiques des essais effectués par LEUENBERGER dans le tableau n° III.

III - SPECTRES EN LUMIERE ULTRA-VIOLETTE

=====

L'analyse spectrophotométrique des surfactifs dans l'U.V. a été très longuement étudiée par de nombreux auteurs tels que REID (273), BEY (32) (33) JOLY (178). Le spectrogramme du produit ne sera pas influencé par la longueur de la chaîne oxyéthylénée, qui est transparente dans l'U.V., mais le sera par celui du groupement sur lequel est fixée cette chaîne. Ainsi pour les alkylphénols, l'absorption maxima due au noyau benzénique, se situe entre 2 500 Å et 2800 Å. Cependant, au fur et à mesure que la chaîne oxyéthylénée augmente,

TABLEAU n° III

Corps P.E.G.	Aspect 20°C	Densité par rapport à l'eau	eau	Solubilité						
				alcool absolu	Chloro- forme	H.C. Ali- phatique	Acétone	H. C. Chlorées	Dioxanne	Ether
200	liquide	1,125	+	100%	100%	+	+	+	+	+
300	liquide	1,125	+			+	+	+	+	+
400	liquide	1,125	+			+	+	+	+	+
600	liquide	1,125	+			-	+	+	+	-
1000	pâte		70%			-	+	+	+	-
1500 ^x	solide	1,151	73%	40%	55%	-	+	+	+	-
1540	solide	1,150	70%	50%	65%	-	+	+	+	-
4000	solide	1,204	62%	20%	50%	-	+	+	+	-
6000	solide	-	50%	15%	50%	-	+	+	+	-

x - le P.E.G. 1500 est un mélange à poids égal de P.E.G. 300 et de P.E.G. 1540

l'absorption est diluée. "L'intérêt de ces spectres U.V. peu sensibles et non sélectifs paraît très réduit" (178).

IV - SPECTRES EN LUMIERE INFRA-ROUGE

=====

Les premiers travaux furent effectués par SADTLER (293) et COLTHUP (72). GATINEAU (118) en passant en revue les spectres I.R. donnés par les surfactifs des différents types chimiques, indique les longueurs d'onde des bandes d'absorption. JOLY (178) donne une interprétation de ces bandes caractéristiques. DELSEMME (79) utilise le spectrogramme I.R. obtenu pour mesurer la longueur de la chaîne polyoxyéthylénée de plusieurs surfactifs non-ioniques, car l'intensité de l'absorption dans la région du pic de la fonction éther ($8,0 \mu$) est fonction de cette longueur.

V - DIFFRACTION PAR LES RAYONS X

=====

L'étude de la diffraction par les rayons X permet à CURME et JOHNSTON (77) de déterminer la configuration spatiale de la chaîne oxyéthylénée qui, d'après ces auteurs, peut se présenter sous deux formes :

- en ligne brisée ou forme trans pour un nombre d'oxyde d'éthylène relativement bas.
- en méandre ou forme gauche pour une chaîne plus condensée.

D'autres structures furent suggérées : formes hélicoïdales (52), spiralées notamment pour les longues chaînes (93).

D'après KURODA et KUBO (204) la configuration de cette chaîne est un mélange de ces différentes structures.

PROPRIETES DES SOLUTIONS DILUEES

de SURFACTIFS NON-IONIQUES

Les solutions diluées de surfactifs présentent un certain nombre de particularités. En plus des variations de propriétés physiques telles que l'indice de réfraction, la conductivité, la pression osmotique, la viscosité, etc..., ces solutions ont acquis d'autres propriétés étonnantes et utilisées dans presque toutes les branches de l'industrie.

Ces propriétés spéciales sont dues à la disposition particulière des molécules surfactives au sein et à la surface du liquide.

I - CONSTITUTION INTERNE D'UNE SOLUTION DILUÉE DE SURFACTIFS (31)

=====

La conductivité d'une solution aqueuse diluée de substance tensio-active est comparable à celle d'une solution d'électrolytes forts. Toutefois, pour une certaine concentration, qui fut appelée par la suite "concentration micellaire critique" (C.M.C.), Mc BAIN dès 1920 constatait une brutale discontinuité dans la représentation graphique de cette constante physique. Ce phénomène, vérifié par HARTLEY, en 1934, fut interprété par ces deux auteurs de la façon suivante : les solutions de détergents sont des systèmes colloïdaux d'un type spécial mais dont les techniques d'études sont similaires à celles employées dans les sciences colloïdales.

A - Formation de micelles (26) (31)

Contrastant avec le nombre considérable de travaux effectués sur la formation de micelles par les surfactifs de type ionique, le nombre de publications sur la structure micellaire des surfactifs non-ioniques en solution est relativement peu important.

Cependant, l'étude de solutions aqueuses de dérivés oxyéthylénés par la diffraction par les rayons X (221), par les ultrasons (202), par les techniques de "solubilisation" de colorants (228) ou du benzène, par la viscosité (221), la turbidimétrie (221) révèle que ces solutions présentent les mêmes particularités que celles de surfactifs ioniques : elles contiennent des agrégats moléculaires appelés "micelles" dont la forme varie selon la nature du milieu et la concentration en surfactifs. Au-delà de la C.M.C. les micelles sont sphériques, puis, la concentration augmentant, des amas plus importants se forment, rangés en deux doubles couches de molécules ; ce sont les "micelles lamellaires" décrites par DEBYE, ou les "micelles en batonnets" de Mc BAIN.

Dans ces micelles, les groupements hydrophiles constitués par la chaîne polyoxyéthylénée s'orientent d'eux-mêmes vers l'extérieur de l'agrégat moléculaire, tandis que les groupements hydrophobes se tournent vers l'intérieur.

L'absence de répulsion électro-statique permet aux surfactifs non-ioniques de former des micelles à des concentrations très inférieures (10^{-4} M/l) à celles nécessaires aux surfactifs ioniques (92).

La plupart des sels inorganiques augmentent la dimension de ces micelles et de hautes concentrations en sels tendent à relarguer ("salt-out") le surfactif non-ionique qui entraîne avec lui une proportion considérable de solvants (70a). Cependant, les sels de Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} et Al^{+++} solvatent ("salt-in") ces corps. Ceci est dû aux liaisons coordinatives du cation métallique polyvalent avec les atomes d'oxygène de la fonction éther qui forment un composé cristallin défini contenant le sel de Ca, de l'eau et le surfactif non-ionique (3 ; 15 ; 1) (70a).

B - Concentration micellaire critique (C.M.C.)

Comme nous l'avons déjà mentionné, la Concentration Micellaire Critique est la concentration pour laquelle un certain nombre de propriétés physiques comme la tension superficielle, présentent une discontinuité. Une équation mathématique peut la représenter (265).

D'après SHICK (312), pour un groupement hydrophobe donné, la C.M.C. augmente avec la longueur de la chaîne oxyéthylénée. Par contre, pour une chaîne oxyéthylénée donnée, la C.M.C. diminue avec un accroissement de la longueur de la chaîne hydrophobe (312).

Plusieurs techniques pour déterminer la C.M.C. ont été décrites dans la littérature : utilisation de l'interféromètre (82) (83) (219), formation d'un complexe moléculaire avec l'iode, "solubilisation" de colorants tels que le paradiméthylaminoazobenzène ou la benzo-purpurine B (228) mais surtout l'étude de la tension superficielle qui est une des techniques les plus utilisées car elle traduit l'état de surface de la solution (320).

Cette concentration micellaire critique, aussi bien que la formation et la structure des micelles est grandement influencée par le milieu ambiant : concentration saline, nature du solvant, matériel dissous ou solubilisé, température, etc...

II - ETAT DE SURFACE

=====

Nous rappellerons brièvement quelques notions élémentaires de physique.

La surface d'une solution quelconque possède "une énergie superficielle libre" résultant de ce que toutes les molécules sont de même espèce et les champs de force identiques. Alors que la résultante des forces de cohésion de Van der Waals auxquelles est soumise une molécule de l'intérieur du liquide est nulle, les molécules situées à la surface du liquide sont soumises à l'action des molécules situées au-dessous d'elles ou à leur niveau. La résultante de ces forces n'est plus nulle, mais est dirigée vers l'intérieur et est normale à la surface libre. Ces résultantes, s'appliquant aux molécules superficielles, ont tendance à diminuer la surface libre du liquide comme le ferait une membrane élastique.

Cependant pour un liquide tel que l'eau, l'addition de certaines substances modifie le comportement de la surface : ainsi, une solution aqueuse d'électrolytes accentue cette tendance ; par contre, les tensio-actifs dissous dans l'eau facilitent un étalement de l'eau.

Cette propriété particulière des solutions aqueuses peut s'expliquer de la façon suivante : la surface du liquide est revêtue d'une couche monomoléculaire de surfactif : avec l'eau, le radical hydrophile est plongé dans le liquide, la partie hydrophobe est dirigée vers l'extérieur (219) : c'est le phénomène de l' "adsorption".

Cette disposition particulière de la couche superficielle confère à une telle solution des propriétés caractéristiques dont les principales sont :

- . abaissement de la tension superficielle
- . abaissement de la tension interfaciale : phénomène de "solubilisation"
- . propriétés surfactives : mouillantes, moussantes, émulsionnantes et détergentes.

A - Abaissement de la tension superficielle

La tension superficielle A d'un liquide est, au point de vue physique, le coefficient de proportionnalité qui existe entre la force F capable de vaincre les forces d'attraction existant entre les molécules situées à l'interface air-liquide, liquide-liquide ou liquide-solide, et la longueur L sur laquelle cette force est exercée.

La relation s'écrit :

$$A = \frac{F}{L}$$

F force exprimée en dynes
L longueur exprimée en cm

La tension superficielle est une constante caractéristique de chaque liquide : celle de l'eau pure est de 72,8 dynes/cm, celle des solvants organiques est plus faible. Pour la plupart de ces liquides, elle diminue lorsque la température augmente.

Alors que les solutions aqueuses d'électrolytes minéraux ont une tension superficielle supérieure à celle de l'eau pure, l'addition de surfactifs à l'eau l'abaisse considérablement jusqu'à un seuil généralement compris entre 40 et 25 dynes/cm. En effet, au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en surfactif, le film monomoléculaire de tensio-actif s'étale à la surface de l'eau jusqu'à un seuil caractérisé par le fait que la surface de l'eau est saturée en molécules surfactives et que l'addition de nouvelles molécules provoque une orientation différente de celles-ci : la partie hydrophobe va se fixer sur la partie hydrophobe d'une molécule superficielle et crée une micelle hydrophile au sein de l'eau. Le tableau n° IV permet de comparer les différentes valeurs de tension superficielle des solutions aqueuses tensio-actives.

B - Abaissement de la tension interfaciale, phénomène de "solubilisation"

La "solubilisation" pour un système aqueux peut être définie comme la dissolution spontanée d'une substance généralement insoluble dans l'eau par une solution aqueuse surfactive relativement diluée (26). Elle est distincte de l'émulsification car une solution surfactive contenant un matériel solubilisé

TABLEAU n° IV

Tableau comparatif des tensions superficielles de quelques solutions
tensio-actives

Type ionique	Noms chimiques	marques déposées	Concentration		
			1 %	0,5%	0,1%
Anioniques (333)	Isobutyldiphénylsulfonate		32,1	32,2	
	Diisobutylsulfophtalate		29,8	30,0	
	Décylbenzènesulfonate		31,1	32,0	
	Dodécylbenzènesulfonate		31,0	31,7	29,4
	Alkylbenzènesulfonate	ULTRAWET K		26,8	
	Laurylsulfate	DUPONAL W, A.		25,2	
	Alkylsulfate secondaire	TERGITOL 4		38,8	
Cationiques (333)	Chlorures d'alkyl-diméthyl- benzyl-ammonium	ONYX B. T. C.		37,1	
Non-ioniques (333) (356)	Phénol + 15 oxydes d'éthylène	TERGITOL OP 15			
	Nonylphénol + 4 oxydes d'éthyl.	" NP 14			30,2
	" + 7 OE	" NP 27			30,2
	" + 9 OE	" TP 9			34,0
	" + 10,5 OE	" NP X			32,3
	" + 20 OE	" NP 40			37,3
	Dodécylphénol + 12 OE	" 12-P-12			31,3
	Alcool laurique + 23 OE	BRIJ 35		37	
	Monolaurate de sorbitan	SPAN 20	28		
	Monopalmitate de sorbitan	S PAN 40	36		
	Monostéarate de sorbitan	SPAN 60	46		
	Monooléate de sorbitan	SPAN 80	48		
	Span 20 + 20 OE	TWEEN 20	36	35,8	
	Span 40 + 20 OE	TWEEN 40	40		
	Span 60 + 20 OE	TWEEN 60	43		
	Span 80 + 20 OE	TWEEN 80	41		
(261)	Sucroglycérides				27,4
(214)	Tall-oil éthoxylé		40,4		
	Polycxyéthylène-polyoxypropylène	PLURONIC	43,0		

présente les mêmes propriétés que la solution pure.

Le pouvoir solubilisant des surfactifs non-ioniques oxyéthylénés est une fonction très complexe de la longueur de la chaîne hydrocarbonée, du nombre n d'unités d'oxyde d'éthylène et de la polarité du corps solubilisé. Ainsi, si la chaîne hydrocarbonée est en C_{12} , le maximum de solubilité de l'hexane dans l'eau aura lieu pour $n = 8$, du toluène pour $n = 14$ (70a), du phénol pour $n = 16$. Une étude complète de la "solubilisation" de colorants comme le Sou-dan III et le Rouge Congo fut effectuée par UNO et MIYAJIMA (357) (358). Toutefois, au cours de cette "solubilisation", il y a formation d'un complexe chimique relativement stable (357). La concentration en surfactif doit être légèrement supérieure à la C.M.C.

La théorie de cette "solubilisation" fait appel à la présence de micelles lamellaires de Debye. Dans une solution aqueuse de détergents, les molécules de substances insolubles dans l'eau pénétreraient dans les intervalles intramicellaires hydrophobes et deviendraient partie intégrante des micelles. EVANS (99) et DONBROW (84) étudiant l'inactivation de l'acide para-hydroxybenzoïque par l'octylphénol à 8,5 unités d'oxyde d'éthylène, constatent que ce "conservateur" est inactivé par ce surfactif car il est solubilisé par la "palissade" constituée par les groupements hydrophobes situés à la surface des micelles.

III - PROPRIETES SURFACTIVES

=====

Par propriétés surfactives, on entend classiquement un certain nombre de propriétés dont les principales sont les suivantes :

A - Propriétés mouillantes

BLANPIN (40) définit un mouillant comme une substance qui, dissoute dans un solvant, donne à la solution obtenue la propriété de s'étaler spontanément à la surface des liquides ou des solides : cette propriété est particulière aux corps ayant un groupement hydrophile accolé à un groupement hydrophobe. Le pôle hydrophile a tendance à entraîner la molécule dans la phase aqueuse, le pôle hydrophobe, au contraire, dans la phase huileuse.

Une relation simple existe entre la tension superficielle du solide (YS) celle du liquide (YL) et la tension interfaciale solide liquide (YSL) : $YS - YSL = YL \cos \theta$, θ étant l'angle de contact solide-liquide. Si θ est grand, le solide n'est pas mouillé, si θ est petit le solide sera bien mouillé. Donc, plus la tension superficielle d'un liquide est faible, meilleure est sa qualité mouillante.

MARCOU (227) a constaté que pour un alkyl-phénol du type nonyl-phénol, la chaîne oxyéthylénée provoquant le maximum de l'action mouillante devait être formée de 11 molécules d'oxyde d'éthylène - d'où sa très grande utilisation dans les agents de nettoyage - tandis que pour l'octylphénol, le pouvoir mouillant présente un maximum pour une chaîne de 7 unités d'oxyde d'éthylène (291).

La longueur de la chaîne oxyéthylénée est dans les deux cas relativement courte, ces produits présenteront d'après cet auteur un pouvoir mouillant maximum à une température voisine de leur "point de trouble" qui est lui-même bas (291).

Donc, pour chaque température d'utilisation, il existera un composé polyoxyéthyléné qui présentera des propriétés mouillantes maximales.

Cette particularité des surfactifs non-ioniques peut être mise en évidence et mesurée par plusieurs méthodes dont le principe est de déterminer le temps que met une certaine quantité de substance - comme le coton écreu dans l'essai de DRAVES (85) - pour être complètement immergée.

B - Propriétés moussantes

BAUERSCHMITT (25) définit le pouvoir moussant comme un facteur favorisant la formation d'une phase gazeuse dispersée au sein d'un liquide, c'est-à-dire favorisant la formation d'une émulsion d'air dans une solution aqueuse ce qui constitue la mousse. Cette mousse est due à la diminution de la tension interfaciale air-liquide par suite de la concentration en surface du liquide des molécules tensio-actives (187).

Les surfactifs non-ioniques ont cette propriété, mais à un degré beaucoup moindre que les surfactifs anioniques. Cependant, ce pouvoir moussant peut être augmenté par la sulfatation des chaînes oxyéthylénées. Pour les composés non sulfatés, le pouvoir moussant passe par un maximum quand cette chaîne comporte un nombre d'oxyde d'éthylène voisin de 10 ; c'est ce que SHICK (312) appelle la C.H.H.B. "Critical Hydrophile Hydrophobe Balance". Quoique considérés comme peu moussants, un certain nombre de composés de ce groupe ont la propriété d'augmenter le volume et la stabilité des mousses produites par les surfactifs anioniques (187), ce qui est d'ailleurs la base même du phénomène de la formation des mousses dans les eaux de rivière. Cependant, la concentration en surfactifs non-ioniques ne doit pas dépasser une certaine limite, par exemple pour l'octylphénol à 11 oxydes d'éthylène, 1 mg/l (312).

Les méthodes utilisées pour l'étude du pouvoir moussant sont classées selon les moyens mis en oeuvre pour introduire l'air dans la solution (291).

Dans certains cas (évaporation, distillation) les mousses gênent : le "cassage" des mousses peut s'effectuer par action sur le pH de la solution, par addition de substances précipitant le surfactif ou de substances antimousses ; silicone, alcool octylique, alcool amylique, esters phtaliques, etc...

C - Propriétés émulsionnantes

Elles découlent du pouvoir mouillant : un émulsionnant est une substance qui favorise la dispersion d'un liquide au sein d'un autre liquide avec lequel il n'est pas miscible, puis, qui assure la stabilité de l'ensemble (25). Cette dispersion est due à l'abaissement de la tension interfaciale entre les deux liquides, alors que la stabilité est en relation avec la viscosité du milieu, la formation de films interfaciaux, la faible différence de densité entre les deux phases (généralement Eau-Water et Huile-Oil). On aura deux types d'émulsions : Huile dans l'eau (H/E ou O/W) et Eau dans l'huile (E/H ou W/O) dépendant de la phase dispersée sans considération de la structure chimique. On peut transformer une émulsion du type O/W ou W/O et vice-versa par des modifications minimales du système. C'est l' "inversion".

Comme toujours, la longueur de la chaîne oxyéthylénée a une grande importance car ce pouvoir émulsionnant est en relation directe avec le rapport entre le radical hydrophile et le radical hydrophobe appelé "Balance hydrophile lipophile". Les P.E.G. n'ayant pas de radical hydrophobe provoquent toujours le même type d'émulsion, c'est-à-dire E/H (142).

La variation du nombre d'oxyde d'éthylène permet d'obtenir des émulsionnants de solvants non polaires si le pourcentage moléculaire d'oxyde d'éthylène est de 40 à 65% et de solvants polaires si ce pourcentage atteint ou dépasse 65% (4).

D - Propriétés détergentes et dégraissantes

Une substance a des propriétés détergentes lorsqu'elle nettoie, élimine les souillures adhérentes aux surfaces d'un objet solide de telle sorte que le processus de lavage comprenne une action physico-chimique autre qu'une simple solubilisation (274). En fait, les différentes propriétés des solutions surfactives - moussantes, mouillantes, émulsionnantes - interviennent à une étape quelconque de la détergence. Dès 1909, SPRING (325) a montré que l'effet de la détergence se fait par la formation de composés entre le "savon" et la souillure, cette dernière étant adsorbée par le savon. Le mécanisme, bien que non complètement élucidé, peut être décrit de la façon suivante : le surfactif altère l'angle de contact à l'interface "fibre textile-souillure-bain de surfactif" qui, de 90° dans l'eau pure, devient nul en présence de détergents.

SISLEY.(317) a montré que l'ion Na agit en favorisant la déposition de la saleté, alors que les pyrophosphates augmentent l'efficacité détersive en empêchant cette dernière.

La détergence est d'autre part influencée par le pH (187) (325). Si ce dernier est compris entre 10,5 et 11, le pouvoir détergent est maximum. Le pH des solutions aqueuses de surfactifs des différents types ioniques étant relativement bas, il est nécessaire d'ajouter aux lessives des adjuvants : "builders" des anglo-saxons comme les pyrophosphates, le silicate de soude, le carbonate de soude,

La détergence est enfin influencée par les solutions colloïdales obtenues avec les carboxyméthylcelluloses, la bentonite, le silicate de magnésium, etc... qui sont des agents d'antiredéposition de la salissure (187).

Ainsi, les surfactifs non-ioniques oxyéthylénés possèdent les propriétés caractéristiques des tensio-actifs, mais, comme nous l'avons vu, ces propriétés sont modifiées par la longueur des chaînes hydrophiles et hydrophobes.

E - Balance Hydrophile-Lipophile (H.L.B.)

Alors que les deux pôles d'un surfactif anionique (chaîne alkyl + groupement - COONa ou - SO₃Na) ont une longueur que la pratique a fixée presque immuable, et que réalise simplement la synthèse, ceux des surfactifs non-ioniques oxyéthylénés synthétiques présentent la particularité de pouvoir être soit allongés soit raccourcis, en fonction des conditions opératoires de synthèse, si bien que le moment diélectrique permanent dû à la non-uniformité des charges électriques de la molécule peut être considérablement modifié.

GRIFFIN (140) étudiant la polarité des molécules d'agents de surface synthétiques établit une classification qui permet au technicien de choisir rapidement le surfactif à la propriété désirée. Ce système est appelé par les anglosaxons "H.L.B. system". A chaque surfactif est assigné un nombre compris entre 0 et 20, petit pour les composés lipophiles et élevé pour les composés hydrophiles. La valeur 1 a été attribuée conventionnellement à l'acide oléique.

La méthode expérimentale pour la détermination de ces valeurs, telle que l'a rapportée GRIFFIN (140), est longue et délicate. Plus tard, ce même auteur donna une formule empirique pour évaluer la valeur H.L.B. des dérivés oxyéthylénés.

$$\text{H.L.B.} = \frac{\text{E} + \text{P}}{5}$$

où E et P représentent respectivement le pourcentage d'oxyde d'éthylène et le pourcentage de groupement hydrophobe.

Le point de trouble peut être utilisé pour la détermination de ce nombre.

GREENWALD et Coll. (138) déterminent le caractère hydrophile-lipophile des surfactifs par titrage avec de l'eau d'une combinaison surfactif-solvant et appellent le nombre de millilitres d'eau le "water number" (339).

MOORE et BELL (233) introduisent le terme "indice Hydrophile-lipophile" qu'une relation simple définit :

$$\frac{\text{nombre d'unités d'oxyde d'éthylène} \times 100}{\text{nombre de carbone de la partie lipophile}}$$

CHUN et MARTIN (68) déterminent les valeurs H.L.B. par la mesure de la tension interfaciale existant entre le toluène et une solution aqueuse de surfactifs.

GORMAN et HALL (134) transforment la constante diélectrique, déterminée à l'aide d'un oscillomètre, en valeurs H.L.B.

GRIFFIN (140) donne une échelle d'indice numérique des valeurs H.L.B. et indique pour chaque valeur la propriété essentielle du surfactif. Cette échelle arbitraire a été établie à la fois d'après un grand nombre d'essais systématiques et d'après la constitution chimique de chaque surfactif.

F - Conclusions

Ces propriétés physiques et surfactives qui, pour la plupart, sont régies par l'influence relative des deux parties, hydrophile et lipophile, constitutives de la molécule, c'est-à-dire par la H.L.B., permettent de trouver parmi les surfactifs alkylphénoliques polyoxyéthylénés le composé correspondant à l'usage désiré.

AINSCOW (4) et BECHER (27) donnent un tableau (tableau n° V) décrivant les applications principales des nonylphénols selon la longueur de la chaîne oxyéthylénée.

TABLEAU n° V

Balance hydrophile-lipophile (H.L.B.)Propriétés physiques dominantes

1,5	à	3	antimousse
3	à	6	émulsionnant Eau/huile (W/O)
7	à	9	moillant
8	à	18	émulsionnant Huile/eau (O/W)
13	à	15	détergent
15	à	18	hydrosolubiliseur

Valeurs des H.L.B. de quelques surfactifs non-ioniques

(68) (235)

Composés	H.L.B.	Composés	H.L.B.	Composés	H.L.B.
NP 4	8,9	OP 1	3,5	SPAN 20	8,6
NP 6	10,9	OP 3	7,8	SPAN 40	6,7
NP 8	12,3	OP 5	10,3		
NP 9,5	13,1	OP 7,5	12,3	TWEEN 20	15
NP 10,5	13,5			TWEEN 40	15,6
NP 15	15	Alcool cétylique OE	15,7	TWEEN 60	14,9
NP 20	16	Alcool laurique 230	16,9	TWEEN 80	10
NP 30	17,1				
				Sucroglycérides :	
				de coprah	5
				de palme	6

Abréviations : 1ère lettre détermine la chaîne alkyl N = nonyl O = octyl

2ème lettre P = phénol

Le chiffre indique le nombre d'oxyde d'éthylène (OE) fixé sur la fonction alcool

USAGES DES SURFACTIFS NON-IONIQUES OXYETHYLENES

Parmi les propriétés les plus intéressantes qui sont à l'origine du déploiement de l'éventail des industries utilisatrices des surfactifs non-ioniques du type oxyéthyléné, il faut citer leurs excellentes propriétés surfactives, la variété des valeurs de la balance hydrophile-lipophile (235), leurs bonnes stabilités physiques et chimiques aux pH extrêmes et à pratiquement toute température, leur compatibilité avec les autres surfactifs, leur insensibilité aux eaux dures, leurs différentes formes de présentation solides et liquides (22) et surtout leur très grande tolérance par les organismes humains (25).

Une classification des industries utilisatrices de ces surfactifs est difficile. Nous nous sommes inspirés de celles de SCHWARTZ et PERRY (304) et de AINSCOW (4).

A - INDUSTRIES TEXTILES (74) (80) (177) (248) (346)

=====

Ces dérivés oxyéthylénés sont utilisés, préférentiellement aux surfactifs anioniques, à toutes les étapes du traitement de la laine brute (désuintage, démarquage, ensimage, foulage) et du coton pour lequel les esters polyoxyéthylénés d'acides gras ("Igépon") sont préférés aux "Nékals" (74).

Ces surfactifs non-ioniques sont utilisés comme adjuvants de teinture. Ce choix est dicté par leur compatibilité avec les autres constituants du système colorant, par leur stabilité dans les conditions opératoires de la teinture, par leur faible pouvoir moussant, d'où une meilleure fixation, enfin par leurs aptitudes à jouer le rôle que l'on en attend. Ce sont les meilleurs agents favorisant l'unisson des colorants plastosolubles avec les fibres synthétiques.

B - INDUSTRIES COSMETIQUES (133) (214) (233) (344)

=====

Les tensio-actifs non-ioniques entrent en très grande quantité dans les compositions cosmétiques dont les plus importantes sont les crèmes de toutes sortes, les produits de démaquillage (lotion et laits de toilette) les shampooings où ils sont associés aux surfactifs cationiques, les dentifrices, les crèmes à raser non moussantes, les savons de toilette.

C - INDUSTRIES PHARMACEUTIQUES (25) (40) (142) (302)

=====

Les dérivés oxyéthylénés occupent une place de choix dans l'industrie pharmaceutique. En effet, ils sont utilisés comme excipients dans les pommades (tweens, esters d'acides gras et de polyglycols), comme émulsionnants dans certains sirops, dans les aérosols, et récemment comme excipients de suppositoires ("Pluronic") (247). Dans certaines préparations pharmaceutiques, germicides, fongicides ou antiseptiques, ces surfactifs non-ioniques améliorent la viscosité et permettent une meilleure conservation des solutions contenant des agents germicides comme les dérivés d'ammonium quaternaire ("Zephirol"), bien que depuis quelques années, des travaux montrent l'inactivation de certaines molécules par les surfactifs non-ioniques oxyéthylénés (84) (99).

D - USAGES DOMESTIQUES

=====

Depuis la fin de la dernière guerre, l'utilisation des poudres à laver conditionnées a connu un développement considérable. Tous les produits détergents commercialisés contiennent, en plus des "builders" des agents surfactifs anioniques et non-ioniques dont les proportions varient selon leur destination. Ainsi le lavage de tissus délicats comme la laine nécessite l'utilisation de produits détergents à action non-agressive : le nonylphénol à 10 unités d'oxyde d'éthylène représente le meilleur surfactif à action non-agressive.

Les fabricants de machines à laver la lessive ou la vaisselle préconisent l'emploi de poudres à laver peu moussantes, mais possédant un excellent pouvoir détergent. Les produits non-ioniques oxyéthylénés sont tout indiqués.

Aussi les trouve-t-on dans les poudres dites spéciales pour machines à laver, à des doses allant jusqu'à 20%. A ces propriétés s'ajoute le pouvoir antistatique que possèdent ces surfactifs (165) (187) (258) (278).

Le borax ou l'urée absorbent les détergents non-ioniques : le corps solide obtenu est utilisé par le Quatermaster Corps pour le lavage du linge lors des campagnes militaires (22).

D'autre part, ces composés entrent dans la composition de nombreux produits à usage domestique tels que les préparations destinées au nettoyage des peintures, des vitres, des céramiques, des parquets, etc...

E - INDUSTRIES METALLURGIQUES

=====

En présence de surfactifs cationiques, les alkylphénols oxyéthylénés en solution acide servent à décaper les métaux. Ils facilitent la pénétration de l'acide dans la couche d'oxyde métallique, la dispersion des produits insolubles dans l'acide et renforcent l'action des inhibiteurs de corrosion cationiques. D'autre part, les composés à faible degré d'oxyéthylénation entrent dans la formule des lubrifiants utilisés dans les industries métallurgiques (128).

F - INDUSTRIES DIVERSES

=====

Le pouvoir dégraissant et mouillant de ces composés est utilisé dans l'industrie du cuir : ceux-ci, après avoir émulsifié les matières grasses revêtant le cuir, sont précipités par les tanins végétaux qui font aussi disparaître l'affinité du cuir pour l'eau.

L'industrie du pétrole les utilise, selon leur poids moléculaire soit comme émulsionnant des boues de forages, soit, si leur poids moléculaire est élevé, comme rupteur d'émulsion des huiles de pétrole. A de faibles doses (100 p.p.m.) l'octylphénol à 10 molécules d'oxyde d'éthylène est ajouté à l'essence comme produit antigivre (311).

Pulvérisées, les solutions de surfactifs non-ioniques sont utilisées pour l'abattage des poussières dans les galeries des mines.

Les alkylphénols oxyéthylénés augmentent la malléabilité et la résistance du ciment au gel (385).

L'industrie du caoutchouc utilise les propriétés émulsionnantes de ces produits pour stabiliser le latex (135).

La lutte contre l'incendie dû aux feux dits électriques nécessite un agent mouillant non conducteur et ne rendant pas l'eau conductrice: les surfactifs non-ioniques répondent à ces exigences (36).

La stabilité et la non-réactivité de ces produits, ajoutées à leurs excellentes propriétés mouillantes et émulsionnantes, font de ces molécules le véhicule des préparations phytopharmaceutiques utilisées en agriculture.

L'industrie alimentaire utilise ces produits pour le lavage des récipients ou des appareils (brasseries, laiteries) et comme émulsionnants alimentaires (pâtisserie, crème glacée, boulangerie, etc...), comme antirancissants dans les "shortennings" (164) (187) (214). L'Académie de Médecine a pris une position nette sur l'emploi de ces surfactifs dans les aliments. C'est ainsi qu'elle autorise l'utilisation d'esters tartrique et acétique de mono- et de diglycérides d'acides gras alimentaires, à la dose de 1% dans les biscuits et les biscottes, mais l'interdit dans le pain (356).

L'industrie des pigments, des peintures et des vernis, emploie ce type de surfactif car leur stabilité, leur non-réactivité, avec les autres produits utilisés par cette industrie, leur pouvoir dispersant et mouillant en font un adjuvant de choix (113).

Nous reproduisons le tableau d'AINSCOW (4) (tableau n° VI) qui rassemble les diverses possibilités d'utilisation d'un nonylphénol selon son degré d'oxyéthylénation.

TABLEAU n°VI

NP + Nombre d'unités OE	NP + % OE	Propriétés Générales	Usages
6, 5	< 55 %	émulsionnants " W/O O/W	Emulsionnants pour huiles minérales, graisses minérales résines alkyles et hydrocarbures paraffiniques.
6, 5 - 10	55 - 65 %	émulsionnants détergents mouillants O/W	Emulsionnant pour silicones, graisses paraffiniques, Huiles végétales, agent antistatique pour textiles, Produits de nettoyage spéciaux.
10 - 18	65 - 75 %	émulsionnants détergents mouillants solubilisants O/W	Agents mouillants, détergents, agents moussants pour détergents liquides, Agents de décapage et de fixation de couleurs Emulsifiant des solvants aromatiques, des graisses naturelles et synthétiques Détergents sanitaires Solubilisant des huiles essentielles.
> 18	> 75 %	Mouillants détergents dispersants solubilisants	Utilisé à haute température ou dans des systèmes aqueux contenant des électrolytes forts Stabilisation du latex et des dispersions solides Emulsifiant pour émulsion de polymérisation.

CHAPITRE TROISIEME

DETECTION et IDENTIFICATION

DES SURFACTIFS NON-IONIQUES OXYETHYLENES

La détection des surfactifs non-ioniques est relativement facile car leur solution aqueuse présente les propriétés physiques caractéristiques des solutions tensio-actives. Toutefois leur identification en solution est beaucoup plus difficile à cause, d'une part, de la diversité de constitution chimique de ces composés dont les poids moléculaires varient dans de très grandes proportions, et d'autre part, des interférences provoquées par la présence de substances ne possédant aucune propriété tensio-active mais ayant certaines réactions analytiques communes ou vice-versa.

Nous distinguerons les méthodes de détection des surfactifs en général et non-ioniques en particulier, puis les réactions d'identification des surfactifs non-ioniques du type alkyphénol oxyéthyléné et des excipients hydro-solubles polyoxyéthylénés : les P.E.G.

I - METHODES GENERALES DE DETECTION RAPIDE DES SURFACTIFS EN SOLUTION

=====

La principale propriété des solutions aqueuses surfactives est de manifester une diminution des tensions superficielle ou interfaciale. Celles-ci peuvent être mises en évidence par plusieurs phénomènes :

- Formation de mousse par agitation (269) ou par insufflation d'air (291)
- Diminution de la tension superficielle: pour la mettre en évidence plusieurs méthodes sont possibles.

La plus simple et la plus rapide est celle de HAY (178) : la fleur de soufre saupoudrée au-dessus d'une solution aqueuse de surfactifs précipite plus ou moins rapidement selon la concentration en tensio-actifs de la solution.

Les autres méthodes très couramment utilisées par les laboratoires spécialisés pour déterminer la tension superficielle, mesurent la force nécessaire pour arracher un anneau, généralement de platine, de la surface d'un liquide. L'appareil employé est le tensiomètre de Lecomte de NOUY qui fut modifié par HILTON et Coll. (159). La mesure du volume d'une goutte de solution surfactive permet aussi de déceler l'abaissement de la tension superficielle. Le compte-gouttes de DUCLAUX et la pipette de DONNAN sont les plus utilisés.

Ces différentes techniques sont générales et permettent de détecter la présence de surfactifs, mais ne sont pas spécifiques de ces corps, car certains composés organiques ou même minéraux agissent sur la tension superficielle en l'abaissant.

. Abaissement de la tension interfaciale: "solubilisation" des colorants.

Plus spécifique, cette technique fut étudiée et utilisée notamment pour déterminer la C.M.C. des surfactifs. En effet, le pouvoir "solubilisant" est une des caractéristiques des solutions surfactives. Mc BAIN et WOO (220) observèrent les premiers que les colorants insolubles dans l'eau, pouvaient être solubilisés par les surfactifs. HARTLEY (150) constate que cette "solubilisation" ne se produit qu'au-dessus de la C.M.C. . HOYT (167) étudia le comportement de quelques 50 surfactifs vis-à-vis d'un mélange chlorure de sodium-Brilliant Oil Blue B.M.A. (dialkylamine-anthraquinone). La présence de Tweens colore la solution en bleu.

II - TESTS DE DETECTION ET D'IDENTIFICATION DES SURFACTIFS NON-IONIQUES

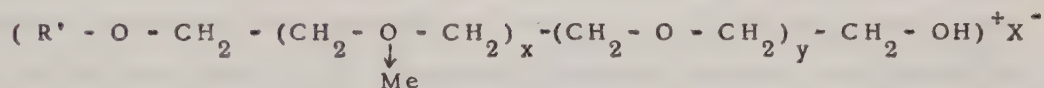
=====

Deux séries de tests peuvent être distinguées :

- Test dû aux propriétés ioniques de la molécule
- Test dû aux fonctions chimiques de la molécule.

1 - Test dû aux propriétés ioniques de la molécule

Un phénomène particulier caractéristique des surfactifs non-ioniques en solution contenant des électrolytes est l'acquisition par les premiers de propriétés ioniques (391). En solution d'électrolytes il y aura formation d'un sel oxonium, c'est-à-dire chaque hydrogène ou ion métallique est complexé par l'oxygène de ^{la} liaison éther. Ce sel oxonium a pour formule :



R' radical hydrophobe

Me cation

X anion

Ce sel soluble en milieu aqueux peut être neutralisé par un composé du type $R^- M^+$ appelé "antagoniste". TSCHOEGL (353) distingue deux classes d'antagonistes : les colorants et les hétéro-acides.

A - Les colorants

La réaction colorant - surfactif non-ionique en solution d'électrolytes provoque soit un changement de couleur soit une fluorescence.

Au point de vue chimique, deux phénomènes peuvent se produire :

- Interaction avec les colorants de type ionique antagoniste. Le principe de cette réaction est le suivant : les ions surfactifs de même charge électrique que l'ion d'un colorant concurrencent les ions d'un colorant de charge contraire (172) (244).

En milieu convenable, les dérivés polyoxyéthylénés diminuent considérablement l'intensité de la coloration d'une solution de dichlorofluorescéine (217). Le mélange de colorants de GOEBEL (uranine - bleu de méthylène) permet d'identifier le type ionique du surfactif en solution. Ainsi, le dodécylphénol à 12 unités d'oxyde d'éthylène donne une coloration vert sombre avec une faible fluorescence jaune verdâtre (132).

WURZSCHMITT (391) utilisant deux solutions aqueuses de colorants (Echtrot AL et Nitrazol CFK) détecte, en présence d'oxyde de magnésium ou de bicarbonate de sodium, les surfactifs non-ioniques du type alkylphénol oxyéthyléné, qui forment un précipité rouge orangé.

De principe légèrement différent, la méthode de BURGER (62) appliquée à un mélange de surfactifs en solution, consiste à insolubiliser les surfactifs anioniques ou cationiques par des colorants appropriés (bleu de méthylène ou pyrocathécol-sulfophtaléine) et à mettre en évidence les propriétés émulsionnantes des surfactifs non-ioniques restant en solution. En agitant la solution obtenue avec de l'éther de pétrole, une émulsion plus ou moins importante se forme à l'interface eau-éther de pétrole, en présence de surfactifs non-ioniques.

- Test de transfert de coloration

WEATHERBURN (372) constate qu'une solution sulfurique de bleu de méthylène permet de détecter les surfactifs non-ioniques. En effet, après agitation de cette solution avec du chloroforme, une coloration bleue plus ou moins égale des phases aqueuse et chloroformique se produit lorsque des surfactifs non-ioniques sont présents.

B - Les hétéroacides

Les ions complexes en solution d'électrolytes peuvent précipiter les surfactifs anioniques, cationiques et non-ioniques. La première observation de ce phénomène fut relatée par SCHOELLER (296). L'élément électronégatif forme l'anion précipitant, c'est ainsi que l'on peut expliquer les réactions de précipitation des composés oxyéthylénés par les réactifs suivants :

Réactif de Dragendorf (59) (112)
 Sulfocyanate double de potassium et de bismuth (112)
 Réactifs généraux des alcaloïdes (369) (391)
 Acide silicotungstique permettant de différencier les polyéthylèneglycols à
 poids moléculaires différents (309)
 Acide phosphomolybdique (309)
 Acide phosphotungstique (21)
 Sulfocyanate d'ammonium (360) (368)
 Tanin synthétique (145)
 Tétraphénylborate de sodium (245) (246)
 Amidon (218)
 Cobalthiocyanate d'ammonium (131) (357)
 Phénol aqueux (182) et composés phénoliques (pyrocatechol, résorcinol, etc.,
 (391)
 Sulfate d'ammonium (314)
 Ferrocyanure de potassium (73)
 Mélange résorcinol-glucose (98)
 Réactif iodo-ioduré (360)
 Camphre (182)

Une confirmation de l'hypothèse de WURZSCHMITT (391) est donnée par le fait que l'eau de brome seule ne peut pas précipiter les dérivés oxyéthylénés, il faut ajouter à la solution un corps capable de provoquer la formation de l'ion complexe oxonium tel que le NEKAL B X (surfactif anionique) ou un colorant acide.

Les surfactifs non • ioniques ne contenant pas de groupements polyoxyéthylénés tels que les sucroglycérides, les alkylolamides, etc... donnent uniquement les réactions de solubilisation des colorants.

Les émulsifiants polyoxyéthylénés précipitent avec tous ces réactifs sauf le phénol et l'hydroquinone (309).

2 - Test dû aux fonctions chimiques de la molécule

Une liste de 27 tests permettant de détecter et même d'identifier les P.E.G. et les surfactifs polyoxyéthylénés est donnée par WURZSCHMITT (391).

A - Réactions des alkylphénols oxyéthylénés :

1) Réactions colorées :

Parmi celles-ci les plus intéressantes sont :

- .. Réaction avec l'aldéhyde salicylique (391) : en solution sulfurique et méthanolique les alkylphénols oxyéthylénés donnent une coloration violette, les P.E.G. ne sont pas détectés.
- .. Réaction avec l'acide nitrique et sulfurique : les cycles aromatiques donnent une couleur jaune ou rouge qui, en présence de solution d'hydroxyde de sodium, vire au violet (391).
- .. Réaction avec l'acide sulfurique : une solution méthanolique d'alkylphénol oxyéthyléné et une solution d'acide sulfurique portées à la température de la glace fondante sont mélangées. Une fluorescence jaune verdâtre est visible à la lumière U.V. tandis que, à la lumière naturelle deux couleurs peuvent être observées selon l'angle de vision. Chauffée rapidement jusqu'à 145°C, la solution vire au rouge brûnâtre (391).
- .. Essai Wagenaar (391)
WURZSCHMITT constate que les P.E.G. et tous les corps ayant deux groupements hydroxyles portés par deux atomes de carbone voisins donnent une réaction colorée avec une solution de sulfate de cuivre. L'addition d'un excès d'hydroxyde de soude donne un précipité bleu d'hydroxyde de cuivre. Le filtrat de l'essai correspond^{dant} à un P.E.G. ou à un composé oxyéthyléné est limpide et de coloration bleu pâle.
- .. Réaction de GREENBERG (137)
Cet auteur décrit une réaction spécifique des alkylphénols oxyéthylénés: une solution acidifiée de ce surfactif à laquelle on ajoute quelques gouttes d'une solution de benzidine et de méta-vanadate de sodium donne une coloration vert fugace.

.. KARABINOS et Coll. (181) ont décrit une série de tests relativement simples, permettant d'identifier le ou les surfactifs présents dans un mélange, ainsi que les P.E.G. Des échantillons de ce mélange sont soumis à l'action de 6 réactifs, chacun produisant une réaction soit colorée, soit de précipitation. Le tableau n°VII établi à partir des résultats de ces chercheurs permet de différencier les différents groupes chimiques de surfactifs, d'autre part, parmi un groupe de déterminer les constituants de ce groupe.

2) Autres réactions

Les alkylphénols oxyéthylénés réagissent à chaud avec les acides bromhydrique (382) et chlorhydrique (136) pour donner des halogénures d'hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques correspondants. Par contre, l'acide phosphorique à chaud décompose ces composés en un mélange d'oléfines simples ou conjugués et d'alcool formé par clivage et rupture du cycle aromatique (192).

B - Réactions de la chafne éthoxylée

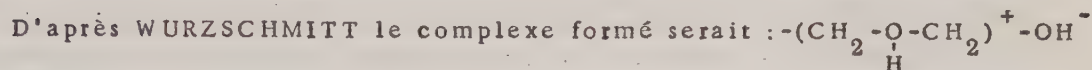
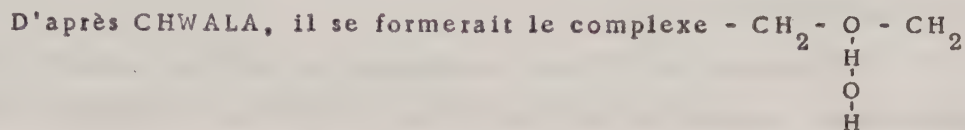
1) Test de la chaleur ou "cloud point" (182) (206) (383)

Cette réaction est l'une des principales qui ne nécessite aucun réactif particulier. Elle se fait sur une solution aqueuse diluée que l'on chauffe. Si un éclaircissement se produit au cours du refroidissement, la solution contient un dérivé à nombre d'oxyde d'éthylène moyen (de 8 à 11). Au cas où la température d'ébullition serait atteinte sans qu'il se forme un trouble, il faut ajouter 10% de chlorure de sodium à cette solution et la chauffer. La formation d'un trouble réversible indique la présence d'un dérivé hautement polyoxyéthyléné. Pour les composés peu solubles dans l'eau on peut utiliser le solvant propanol-eau (1 - 1) (182).

TABLEAU n° VII

Type	Nitrate cérique	Chloroforme AlCl_3	eau de brome	MnO_4K	KOH alcoolique	Anhydride Acétique H_2SO_4
<u>Anionique</u>						
Résidu de Tall-Oil saponifié	-		+	+	+	+
Alkyl-benzène sulfonate ABS	-	+	-	-	+	-
Alkyl-sulfates insaturés	-	+	+	+	-	-
Alkyl-sulfates saturés	-	+	-	-	-	-
Stéarate de sodium	-	-	+	-	+	-
Amides grasses dérivées de la taurine	-	+	+	+	+	-
Alkylphénol OE sulfates	+	+	+	-	+	-
<u>Non-ionique</u>						
Tallates + OE	+	+	+	+	+	+
Esters + OE d'acides gras insaturés	+	+	+	+	+	-
saturés	+	+	±	+	+	-
Tween 21	+	+	±	+	+	-
Alkylphénol OE	+	+	+	-	-	-
Alkylolamides	+	-	+	+	±	-
Polyoxypropylène + OE	+	-	+	+	-	-
<u>Emulsifiant</u>						
P. E. G.	+	-	±	+	-	-

Le mécanisme de cette réaction fut étudié par de nombreux auteurs notamment par CHWALA (69) et par WURZSCHMITT (391) qui émirent des hypothèses sur ce phénomène : à la température ordinaire, des molécules d'eau se fixent sur la partie polyoxyéthylénée de la molécule.



Plus la chaîne oxyéthylénée est longue, plus il se fixe de molécules d'eau. L'hydrophilie de la molécule croît constamment avec le nombre d'unités d'oxyde d'éthylène. Par chauffage, la force de la liaison hydrogène ne suffit plus pour maintenir fixée la molécule d'eau. Il s'ensuit une déshydratation qui trouble la solution à l'origine claire. L'apparition du trouble est réversible.

Ainsi, pour un surfactif non-ionique oxyéthyléné le point de trouble - c'est-à-dire la température à laquelle un nuage est formé dans l'échantillon au cours du chauffage, nuage provoqué par la première étape de cristallisation (383) - s'élève lorsque le nombre d'unités d'oxyde d'éthylène fixées croît, s'abaisse lorsque ce nombre diminue (206).

D'autre part, le point de trouble pour une chaîne oxyéthylénée donnée :
augmente en milieu acide ou alcoolique
diminue lorsque la concentration en sel ou en base alcaline
du milieu augmente, notamment en présence de
sulfates, carbonates, et chlorure de sodium.

L'addition de ces divers réactifs appelés "palliatifs" permet de déterminer le point de trouble de composés contenant de une à quatre vingt unités d'oxyde d'éthylène (206).

2) Test de pyrolyse avec l'acide phosphorique

En chauffant une chaîne polyoxyéthylénée en solution, en présence d'acide phosphorique à 85%, ROSEN (281) décompose la molécule d'oxyde d'éthy-

lène en acétaldéhyde. Ce dernier composé peut être détecté par la formation d'une couleur bleue par addition d'amine secondaire (diéthanolamine) et de nitroprussiate de sodium (384).

3) Test de MUNTINI (237)

En présence de chlorure mercurique en solution saturée, les éthers polyglycoliques donnent un précipité blanc. Ce dernier est soluble dans une solution saturée de chlorure de sodium si le composé est un P.E.G. Dans le cas des alkylphénols le précipité est pratiquement insoluble si le nombre d'oxyde d'éthylène est bas.

4) Réaction de COPPINI et CAMERONI (73)

En présence de ferrocyanure de potassium un précipité blanc se produit si le composé étudié comporte un nombre d'unités d'oxyde d'éthylène supérieur à 6.

C - Réactions du groupement phénolique

La caractérisation du groupement phénolique ne peut pas être effectuée sans avoir au préalable scindé la molécule d'alkylphénol oxyéthyléné en ses deux constituants.

Deux modes opératoires sont décrits par WURZSCHMITT (391).

1) Fusion alcaline :

Cet auteur fait agir la potasse fondue sur un alkylphénol oxyéthyléné. La potasse casse la molécule en ses deux constituants et le noyau aromatique libéré est caractérisé par copulation avec le "Rouge Solide A1". D'après JOLY (178), il faut des quantités considérables de surfactifs purs pour que la copulation se fasse.

2) Action de l'acide iodhydrique :

Alors que ETIENNE (97) et MORGAN (233 a) considèrent l'action de

l'acide iodhydrique uniquement sur la chaîne oxyéthylénée, WURZSCHMITT (391) bien avant eux, avait employé cet acide pour libérer le phénol et le caractériser par copulation avec une amine. Cette réaction est très sensible (178).

La mise en évidence du phénol libéré ou de l'alkylphénol oxyéthyléné peut se faire par la réaction avec le chlorure ferrique ou par action du mélange de ROSEN : acide sulfurique-formaldéhyde qui permet une polymérisation formant un composé de coloration immédiate rouge sombre (280).

III - REACTIONS ANALYTIQUES DES P.E.G.

De nombreuses réactions d'identification sont décrites dans la littérature et les différentes pharmacopées. La structure chimique de tous ces dérivés étant identique, les réactions seront plus ou moins sensibles selon la longueur de la chaîne.

La principale réaction d'identification des P.E.G., citée par LEUENBERGER (210) comme satisfaisante, est celle de la pharmacopée helvétique: la formation de p.dioxanne à partir des P.E.G. s'effectue par ébullition de l'acide sulfurique concentré avec le P.E.G. qui se scinde. Le dioxanne formé est condensé puis précipité par le chlorure mercurique. Ce précipité cristallin est soluble dans l'eau à chaud.

D'autres réactions ont été décrites : parmi les plus importantes nous signalerons : la précipitation par les hétéroacides (296), par l'iodure de cadmium (272), par les réactifs de Meyer, de Dragendorf, par l'eau de brome, par le tannin (296) (326) (369). Avec ce dernier réactif, WURZSCHMITT (391) sépare les P.E.G. de poids moléculaires différents en agissant sur le pH de la réaction.

CONCLUSIONS

=====

Un certain nombre de ces tests qualitatifs sont à l'origine d'une méthode d'analyse quantitative. Or, ces réactions ne sont pas spécifiques : elles sont dues, pour la plupart, soit aux propriétés physiques, soit aux propriétés ioniques, soit aux propriétés chimiques des radicaux de la molécule qu'une pyrolyse en milieu acide minérale concentré permet de dissocier. Aussi sera-t-il nécessaire, en vue des dosages, d'effectuer l'isolement complet de ces composés oxyéthylénés, ou bien d'agir sur la composition du milieu qui les contient pour que la réaction quantitative soit sélective.

EXTRACTION et SEPARATION

DES SURFACTIFS NON-IONIQUES DU TYPE OXYETHYLENE

I - EXTRACTION

=====

L'extraction et la concentration des surfactifs non-ioniques en vue de leur dosage ont été rendues nécessaires d'une part, par le manque de sensibilité des différentes méthodes quantitatives, d'autre part, par la présence de substances interférentes lors de ces dosages (1). Diverses techniques ont été décrites dans la littérature et utilisent soit les solvants soit les corps adsorbants.

A - Extraction par les solvants (38)

La solubilité des alkylphénols oxyéthylénés dans les solvants polaires croît au fur et à mesure que leur degré d'oxyéthylénation augmente. Par contre, lorsque le poids moléculaire des P.E.G. croît, la solubilité de ces corps dans ces solvants diminue.

Toute une gamme de solvants plus ou moins spécifiques et sélectifs des détergents non-ioniques est utilisée par les auteurs. Parmi ces techniques, quelques-unes ont été retenues par les spécialistes des grosses industries surfactives.

Deux cas sont à distinguer :

- le surfactif non-ionique se trouve dans un liquide
- le surfactif non-ionique entre dans la composition d'un produit soluble, poudre à lessive notamment.

1) Surfactif non-ionique en solution aqueuse ou biologique

C'est l'extraction liquide-liquide qui est classiquement utilisée pour isoler le surfactif non-ionique. Toutes les méthodes employant cette extraction ont pour point commun l'addition d'un sel inorganique pour saturer la solution, ce qui diminue l'hydratation du groupement hydrophile du surfactif, ainsi que la solubilité des solvants non miscibles dans l'eau. Le dérivé oxyéthyléné est en quelque sorte relargué ("salt-out") dans ce solvant (223).

Ainsi, HAAKH et Coll. (145) ajoutent à la solution aqueuse contenant de 0,4 à 4% de surfactif oxyéthyléné, du sulfate de potassium et extraient par un solvant non miscible : le n-butanol. MILLER et Coll. (231) utilisent le même solvant mais remplacent le sel de potassium par du carbonate de sodium. HEATLEY et PAGE (152) extraient les dérivés polyglycoliques contenus dans les effluents en les agitant avec de l'éther en présence de chlorure de potassium (76). Cependant, la formation d'une émulsion rend cette méthode peu pratique.

TRUHAUT (352) utilise l'isopropanol et ajoute par petites quantités du sulfate d'ammonium tout en chauffant progressivement jusqu'à dissolution complète du sel minéral. BURGER (59) opère l'extraction avec la n-butanone. Les condensats polyoxyéthylénés se retrouvent dans la phase organique alors que les P.E.G. restent dans la phase aqueuse. D'autre part, cet auteur préconise l'utilisation de la méthyléthylcétone au titre de solvant sélectif des oxydes organiques.

KROLLER (201) extrait les surfactifs non-ioniques des limonades par le mélange méthanol-sulfure de carbone. Récemment, PATTERSON (262) décrit une méthode employant comme solvant le chloroforme et comme agent de relargage le chlorure de sodium ou mieux le sulfate de magnésium. Le "WATER POLLUTION RESEARCH LABORATORIUM" utilise le même solvant qui extrait directement les surfactifs du résidu obtenu après l'évaporation d'un litre d'eau d'égoût (88).

2) Surfactif non-ionique entrant dans la composition d'un mélange solide

L'extraction des dérivés tensio-actifs des divers mélanges solides tels que les poudres à laver et récemment les aliments comme le pain, ou les "shortennings", intéressa un grand nombre de chercheurs. Les méthodes d'extraction publiées sont pratiquement toutes semblables : c'est une extraction liquide-solide nécessitant l'emploi d'un appareil, le plus souvent l'appareil d'extraction de SOXHLET. Seuls les solvants diffèrent.

Le méthanol et l'alcool absolu sont utilisés par WURZSCHMITT (391). L'extraction par l'éthanol à 95° peut se faire par agitation du produit contenant le surfactif oxyéthyléné, des sels minéraux et de la carboxyméthylcellulose, ces derniers étant insolubles dans l'alcool. Une autre méthode consiste à dissoudre les substances dans le minimum d'eau, puis à ajouter graduellement de l'éthanol absolu : les sels inorganiques sont précipités. PARISOT (260) utilise l'alcool à 95° qui extrait du produit les surfactifs oxyéthylénés relargués par 10% de chlorure de potassium.

D'autres auteurs ont préconisé des solvants divers :

- Solvants simples : chloroforme (171), trichloréthylène (172), éther éthylique (152) - l'extraction est cependant gênée par les émulsions stables bien qu'effectuée à pH 8 -, le benzène (123), le dioxanne (332), qui permet l'élimination des savons et des sels minéraux, mais dont l'évaporation nécessite de sérieuses précautions, le n-butanol (21).
- Mélange de solvants: Acétate d'éthyl-dioxanne (332), acétate d'éthyl-éthanol, acétone-éther éthylique(289).

B - Extraction par les corps adsorbants

A notre connaissance peu de travaux ont été effectués pour déterminer le pouvoir adsorbant de certaines substances vis-à-vis des surfactifs non-

ioniques. La littérature cependant, est riche en articles sur l'épuration des eaux usées par le charbon activé, qui retient quantitativement les A.B.S. (57) (127) (316) et par les boues activées (224). Toutefois, ERMOLENKO (95) adsorbe les surfactifs non-ioniques sur du charbon activé et élue ce dernier par l'alcool.

II - SEPARATION

=====

Les méthodes d'extraction décrites ci-dessus ne permettent pas la séparation des surfactifs en leurs différents groupes, à cause de la non-sélectivité des solvants ou des matières adsorbantes. La solution contenant le surfactif extrait est généralement alcoolique et peut être traitée en vue de la séparation des groupes de surfactifs, selon deux techniques différentes, mais aboutissant à l'isolement des surfactifs. Ces deux techniques sont :

- le passage sur les résines échangeuses d'ions
- la chromatographie sur papier, en couches minces, ou en phase gazeuse.

A - Séparation des surfactifs par les résines échangeuses d'ions

C'est une méthode élégante et rapide qui fut à l'origine de nombreuses publications. Le principe de la méthode est le suivant : Les tensio-actifs anioniques et cationiques sont séparés par les résines échangeuses d'anions très fortement basiques si le surfactif anionique est sous forme saline neutre ; par les résines faiblement basiques s'il est sous forme d'acide, tandis que les surfactifs cationiques sont fixés par les résines échangeuses de cations. Les tensio-actifs non-ioniques ne sont pas fixés et se retrouvent dans l'éluat. Ces derniers sont ensuite examinés, quant à leur composition particulière.

En fait deux techniques peuvent être appliquées :

- Méthode statique: elle utilise des lits de résine où l'on laisse en contact la solution alcoolique contenant les surfactifs.
- Méthode dynamique qui nécessite plusieurs colonnes remplies de résine, l'une échangeuse d'anions, l'autre de cations, lorsque le mélange

contient les trois surfactifs, ce qui est rare, car les surfactifs anioniques insolubilisent les cationiques.

Devant le nombre considérable de communications faites par les auteurs qui utilisent ce procédé de séparation sélective des substances tensio-actives, il nous a paru nécessaire de dresser les tableaux n° VIII et IX qui font mention des différents types de résines que nous avons pu relever dans la littérature consultée.

B - Séparation par chromatographies sur papier et sur couches minces

1) Séparation des différents types de surfactifs

- Chromatographie sur papier

DREWRY (86) utilise un papier légèrement humidifié et un solvant rapide : acétate d'éthyle-méthanol-ammoniaque (60 - 15 - 5) qui fait migrer le groupe des surfactifs non-ioniques au front du solvant. TAJIRI (340) sépare et identifie tous les types de détergents par chromatographie sur papier avec différents systèmes de solvants : pyridine-eau ; méthanol-éthanol-eau (22) ; butanol-éthanol (60 - 40).

- Chromatographie sur couches minces

DESMOND (81) sépare les surfactifs non-ioniques par migration sur alumine avec comme solvant l'isopropanol : les dérivés oxyéthylénés ont un R_f compris entre 0,70 et 0,90. LOSER (216) opérant sur silice sépare les surfactifs non-ioniques des autres détergents avec un mélange : chloroforme-méthanol (97 - 20). BEY (34) utilise un certain nombre de solvants sur alumine ou sur silice : le système de solvants donnant la meilleure séparation des substances oxyéthylénées est : acétate de butyle - pyridine (4 - 6).

TABLEAU n° VIII

AUTEURS	Résines Echangeuses d'Anions				Résines Echangeuses de Cations		
	OH ⁻	Formes CH ₃ COO ⁻	Effluent	Eluant - Eluat	Forme H ⁺	Effluent	Eluant - Eluat
ARPINO (18)		DOWEX 1x2 50x100 mesh	Isopropanol non-ionique OP	Méthanol ClH O, 5 N A. B. S.	DOWEX 50x8 50x100 mesh	non-ionique	Alcool éthylique
BEY (32) (33)	DOWEX 1x2 mesh 50x100		Ethanol 96° non-ionique	Ethanol CH ₃ COOH N Méthanol ClH 2N Acides gras A. B. S.	DOWEX 50Wx4 mesh 50x100	non-ionique	Méthanol Urée + NH ₄ ⁺
BLUMER (41)	DOWEX 1x1 50x100 mesh		Ethanol ou mél. éluant substances neutr. non-ionique	CH ₃ OH+CHCl ₂ HCl 15% Anioniques Acides gras	DOWEX 50x1		CH ₃ OH + CHCl ₂ + HCl ₂ Amines
GINN (125)	DOWEX 1x10		Isopropanol non-ionique		DOWEX 50x4		
HEMPEL (155)	DOWEX 1x2		N P 9 OE eau	A. B. S.	LEWATIT CN206 DOWEX 50x8 AMBERLITE IR 10	N P 9 OE	eau chaude + HCl Méthanol + HCl
VAN der WEET (381)	Bio RAD AG 1x2 50x100 mesh	Bio RAD AG 1x2 50 x 100	non-ionique	Alcool + HCl anioniques	Bio RAD AG 50Wx8 50 x 100 mesh		ClH alcoolique cationiques
VOOGT (383) (366)	DOWEX 1x2	DOWEX 1x2		Ethanol ou éthanol + CH ₃ COOH + ClH anioniques acides gras	DOWEX 50x8		Alcool + CH ₃ COOH cationiques
WICKBOLD (381)	DOWEX 21K	DOWEX 21K	Ethanol non-ioniques	Méthanol + Cl ₂ CH ₂ + ClH anioniques H ⁺ Acides gras	DOWEX 50 LEWATIT 5100 PERMUTIT R, S		Méthanol + CHCl ₂ + ClH cationiques

METHODES DE SEPARATION sur Colonnes Echangeuses d'Ions

TABLEAU n° IX

Auteur	Forme OH^-	Forme CH_3COO^-	Effluent	Eluant - Eluat	Forme H^+	Forme Na^+	Effluent	Eluant - Eluat
ROSEN (282)	DOWEX 1x4				DOWEX 50x4		Eau non-ioniques ac. carboxyliques	benzène diéthylamine ampholytes cationiques
ROSEN (284)	DOWEX 1x4		Non- ioniques	eau + alcool hexane acides gras anioniques				

METHODES DE SEPARATION SUR LITS DE RESINES

2) Séparation des surfactifs non-ioniques entre eux

Nous avons résumé les divers travaux publiés dans les tableaux n° X et XI.

C - Séparation par chromatographie en phase gazeuse (239)

NADEAU et Coll. (239) analysent les nonylphénols oxyéthylénés par cette technique. Les températures de la colonne sont programmées. Les résultats confirment la formule de Poisson relative à la distribution des groupements éthoxylés : en effet, la chromatographie en phase gazeuse d'un nonylphénol à 10 oxydes d'éthylène commercial permet de déceler huit autres nonylphénols à degré d'oxyéthylénation plus ou moins élevé.

GILDENBERG et TRABRIDGE (124) étudièrent le comportement des esters acétiques d'alcools gras oxyéthylénés par la chromatographie en phase gazeuse. Ces composés ainsi que les acétates d'alkylphénols oxyéthylénés sont plus volatils.

CONCLUSIONS

=====

Plusieurs méthodes d'extraction des surfactifs oxyéthylénés sont décrites dans la littérature. Les plus utilisées actuellement sont celles employant les résines échangeuses d'ions, qui permettent, malgré une faible rétention des surfactifs oxyéthylénés par les résines, une bonne séparation de ces corps. Cette séparation peut être encore améliorée par une extraction de l'éluat par un solvant sélectif des éther-oxydes ou par l'utilisation des différentes techniques chromatographiques.

TABLEAU n° X

Auteurs	Composés expertisés	Papier	Solvants	Réactifs révélateurs	Résultat
GASPARIC (116)	Esters dinitro-benzofiques de P. E. G.	Wh n° 1 imprégné de Formamide, diméthyl- formamide	hexane, cyclohexane hexane-cyclohexane toutes proportions benzène, chloroforme	Cl ₂ Sn + p. diméthyl amino benzaldéhyde	Spots au point de départ ou au front du solvant
GASPARIC (115)	id.	Wh n° 1 imprégné d'huile de paraffine	Diméthylformamide- méthanol-eau en pro- portions variables	id.	id.
GAUTHIER (120)	Esters dinitro-benzofiques de P. E. G. et de leurs mono-éthers	Wh n° 1 imprégné de Formamide	Ether éthylique	id.	Chapelets de spots
GALLO (112)	Alkylphénols éthoxylés + P. E. G.	Wh n° 1	Butanol, Butanol-benzène (9,5-5) saturé d'eau Butanol-acide acétique- eau (100-15-125) Ethanol-butanol-acide acétique (2-7-1) Benzène-chloroforme (5-5)	R. de Burger Rf. Tween 0,94 Triton 0,93 Postonal 0,55	
COTTE (75)	P. E. G.	Wh n° 1	Butanol-acide acétique- eau (100-15-125) Butanol-Ammoniacque (2-1)	R. de Dragendorff modifié par Munier (236)	Rf. augmentant avec une diminution du P. M.
G I N N (126)	P. E. G.	Wh n° 1	Butanol - Acide acétique-eau (100-15- 125)	R. de Dragendorff	Rf. augmentant avec une diminution du P. M.

TABLEAU n° XI

Support	Auteurs	Composés expertisés	Solvants	Réactifs révélateurs	Résultat
Silice	BURGER (61)	Nonylphénols éthoxylés	butanone saturée d'eau	R. Bürger	Chapelets plus ou moins grands selon le degré d'éthoxylation
Silice	PATTERSON (262)	Nonylphénol 9 oxydes d'éthylène	Acétate d'éthyle-acide acétique-eau en proportions variables	R. Bürger	Un ou plusieurs spots selon les proportions
Silice	THOMA (347)	P. E. G.	Chloroforme-méthanol-eau (2, 5-62, 5-35)	R. Bürger	Gros spots mais bonne séparation
Silice	THOMA (348)	Stéarate de P. E. G.	Butanol-éthanol-ammoniaque (14-3-5)	R. Bürger	Rf. en fonction du P. M.
Silice	YOSHIKAWA (392)	Nonylphénol P. E. G.	Méthyl-éthylcétone-Benzène-éthanol-eau (3-3-3-1)	Vapeurs d'iode	Chapelets ou traînées
Silice	BREITBURD (55)	P. E. G. à P. M. < 1000	Acétone-Ammoniaque (20%) (85-15)	R. de Dragendorf-Munier (236)	Bonne séparation
Alumine	BREITBURD (55)	P. E. G. à P. M. > 1000	Acétone-Ammoniaque (20%) (90-10)	R. de Dragendorf-Munier (236)	Spots séparés

CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES

METHODES DE DOSAGE

DES SURFACTIFS NON-IONIQUES OXYETHYLENES

Nous avons vu dans le chapitre consacré à l'analyse qualitative un certain nombre de tests plus ou moins spécifiques des surfactifs non-ioniques. La plupart de ces réactions seront essayées pour les doser en solution après avoir tenté d'obtenir, au moyen des techniques d'extraction et d'isolement, les solutions privées de tout autre corps perturbateur.

Ainsi, le dosage pourra être effectué sur des solutions contenant uniquement le surfactif non-ionique. Les méthodes de dosage reposent soit sur l'évaluation de certaines propriétés physiques de la solution, soit sur le titrage chimique de quelques fonctions caractéristiques de la substance dissoute.

Cependant, un certain nombre de précautions sont à prendre. En effet, nombreux sont les facteurs de perturbation pouvant intervenir dans les dosages. Ceux-ci sont cités par BOLLE (44) :

- Adsorption sur les matières en suspension et par les parois des récipients. Pour obtenir un prélèvement ~~valable~~, il faut effectuer au préalable une homogénéisation du milieu, mais le dépôt de surfactif sur les parois est très difficile à remettre en solution.
- Formation de mousse : en effet, on sait que par le moussage on concentre l'agent de surface dans les mousses (44) (269) et il est pratiquement impossible de prélever une équivalence de mousse, ce qui cause des erreurs de dosages énormes. D'autre part, lors des essais de biodégradabilité, les moussages entraînent des bactéries dans les mousses par effet de flottation. Celles-ci se trouvent dans un milieu de forte concentration en agent de surface et subissent de ce fait les effets toxiques maximum avec, pour conséquence, une réduction de la biodégradation.

Les méthodes de dosage des surfactifs non-ioniques oxyéthylénés peuvent être classées de la façon suivante :

- méthodes physiques
- méthodes chimiques

I - METHODES PHYSIQUES

=====

Les méthodes utilisées pour détecter les surfactifs en solution sont applicables dans la plupart des cas au dosage du surfactif, lorsque ce dernier se trouve en solution pure. Ces méthodes sont les suivantes :

A - Formation de mousse

La mesure de la hauteur de la mousse provoquée dans certaines conditions est une méthode préconisée par de nombreux auteurs et souvent menée en parallèle avec d'autres méthodes quantitatives lors des essais de biodégradabilité (44) (291) (324). Cependant cette méthode est peu fidèle.

B - Abaissement de la tension superficielle

La détermination de l'abaissement de la tension superficielle se fait selon les techniques déjà citées et que nous rappellerons brièvement. Cependant cette méthode n'est valable que lorsque la concentration en surfactifs de la solution est inférieure à la concentration micellaire critique.

a) Réaction de HAY

JOLY (178) l'applique au dosage de nonylphénols oxyéthylénés.

b) Compte gouttes de DUCLAUX

La sensibilité est, d'après le même auteur, moindre que celle de la réaction de HAY, mais les valeurs sont plus reproductibles. La méthode peut être employée pour des concentrations comprises entre 1 mg/l et 5 mg/l.

Cependant GIRAUD (127) constate que cette technique de dosage très rapide " n'est applicable qu'aux solutions contenant relativement de très grosses quantités de détergents".

c) Tensiomètre de Lecomte du NOUY

Le tensiomètre de Lecomte du NOUY fut utilisé par GIRAUD qui fit la même remarque que précédemment. L'appareil fut modifié par HILTON (159). D'après cet auteur les résultats sont reproductibles et valables. KOPPE (197) emploie la technique de l'anneau arraché qui permet un dosage pour les concentrations comprises entre 0,5 et 5 mg/l.

C - Propriétés physico-chimiques de la molécule

La structure des molécules alkylphénoliques oxyéthylénées a permis à un certain nombre d'auteurs d'établir des méthodes de dosage utilisant soit l'absorption de la molécule dans l'ultra-violet, soit l'absorption dans l'infra-rouge, dues au noyau aromatique.

a) Absorption dans l'ultra-violet (141) (158) (171) (261) (291)

Le cycle aromatique absorbant dans une région comprise entre 250 et 300 mμ, permet d'utiliser la spectrophotométrie dans l'ultra-violet et ainsi de doser tous les composés aromatiques. HERRING et Coll. (158) utilisent un appareil très simplement construit et possédant une lampe à mercure sous basse pression qui émet à 245 mμ. La mesure de la densité optique ou de la transmission permet d'établir une courbe d'étalonnage et ainsi de doser tous les détergents dont la formule comporte un cycle aromatique. GRIFFITH (141) dose le "Triton X 100" à 278 mμ après avoir traité la solution tensio-active par un lit de résines.

b) Absorption dans l'infra-rouge (141) (171) (291) (364)

Cette technique très délicate est utilisée par les auteurs étudiant la biodégradabilité des surfactifs non-ioniques. Les bandes d'absorption relatives à chaque liaison inter-atome sont les suivantes (178) (291) :

. 2,9 microns	bandes OH des groupements terminaux comprenant aussi les éventuels OH ⁻ de l'eau.
.,6,2 - 6,3 - 6,6 μ	vibrations dans le plan des groupes C = C du noyau benzénique.
. 8 μ	vibrations caractéristiques des groupes = C - O éther-oxyde sur le noyau aromatique
. 9 μ	vibrations caractéristiques des liaisons $\text{>C} - \text{O} - \text{C}<$ éther-oxyde de nature aliphatique particulièrement intense lorsque la chaîne oxyéthylénée est longue.

Signalons le livre de HUMMEL (171) donnant plus de cent spectres infra-rouges.

D - Utilisation de la polarographie

Peu d'auteurs se sont servis de cette méthode pour le dosage des surfactifs non-ioniques. Cependant KOPANICA (196) décrit l'appareil qu'il utilise pour doser les alkylphénols oxyéthylénés.

II - METHODES CHIMIQUES

=====

Les méthodes chimiques sont nombreuses et très différentes entre elles. Le choix d'une méthode de dosage est en partie dicté par la concentration de la solution. En effet, pour la détermination des surfactifs non-ioniques à faible concentration, très peu de méthodes sont valables. Par contre celles permettant le dosage du surfactif en solution concentrée sont abondamment décrites.

Toutefois l'obtention d'une courbe d'étalonnage nécessite l'utilisation de produits purs, car tous les polyoxyéthylène-glycols et leurs dérivés sont en fait des mélanges de polymères à poids moléculaires différents compris entre deux limites (229), mais réalisant approximativement le poids moléculaire moyen indiqué.

D'autre part, les P.E.G. à nombre d'unités d'oxyde d'éthylène faible ne paraissent pas réagir de la même façon que les hauts polymères (369) (391).

Les méthodes de dosage chimique peuvent se classer de la manière suivante selon qu'elles visent la chaîne oxyéthylénée ou le groupement hydrophobe.

A - Réactions de la chaîne oxyéthylénée

- a) Méthodes gravimétriques
- b) Méthodes volumétriques directes
- c) Méthodes colorimétriques directes
- d) Méthodes turbidimétriques.

B - Détermination du groupement hydrophobe

A - Réactions de la chaîne oxyéthylénée

a) Méthodes gravimétriques

Ces méthodes font appel aux hétéropolyacides ou aux sels complexes qui, par leur liaison avec la chaîne oxyéthylénée forment un complexe insoluble.

1) Avec l'acide phosphomolybdique

Etablie par SHAFFER et CRITCHFIELD (308) pour doser les polyoxyéthylène-glycols, à haut poids moléculaire, cette méthode fut adaptée par OLIVER et PRESTON (254) à la détermination quantitative des dérivés polyoxyéthylénés. Le surfactif en présence de chlorure de baryum est précipité par cet acide (durée 12 h.). Le précipité est pesé après dessiccation jusqu'à poids constant. La précision de cette méthode est selon ces auteurs voisine de 2% (152).

2) Avec l'acide phosphotungstique

Cette technique est décrite par BARBER, CHINNICK et LINCOLN (21) comme étant beaucoup plus rapide, car la formation du précipité par cet acide, en présence de chlorure de baryum et en milieu chlorhydrique, ne demande que 2 à 3 h. La pesée du précipité, dont la formule est $3 \text{ BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ WO}_3$, permet un

dosage dont l'erreur peut atteindre 15%. ETIENNE (96) utilisant aussi cet acide, considère que la perte de poids du précipité lors de la calcination correspond au poids du non-ionique. KIMURA et HARADA (188) utilisent cette méthode de dosage en faisant intervenir des facteurs empiriques.

3) Avec l'acide silicotungstique

SHAFFER et CRITCHFIELD (308) utilisent la précipitation des polyoxyéthylène-glycols à haut poids moléculaire par l'acide silicotungstique, en présence de chlorure de baryum et d'acide chlorhydrique. Le précipité gommeux obtenu au bout de 8 à 12 heures est séché puis pesé. WUR ZSCHMITT (391) trouve que deux molécules d'acide réagissent approximativement avec 5,5 unités d'oxyde d'éthylène quand cette réaction est utilisée pour doser les polyglycols à haut poids moléculaire.

Pour toutes ces méthodes de dosage qui nécessitent la transformation du composé oxyéthyléné en composé oxonium, les alkyl-sulfates, la carboxyméthylcellulose (C.M.C.), les sulfates et les phosphates interfèrent, de même que les dérivés cationiques.

4) Avec le "tanin synthétique" : résorcinol-glucose

HAACK, CANDIE et MOBUS (145) dosent le "Léonil O" (alcool gras + 29-30 molécules d'oxyde d'éthylène) en le précipitant par ce complexe. La sensibilité de cette méthode est d'après ces auteurs de 10 p.p.m. . EVANS (98) en modifie légèrement la technique ce qui permet d'augmenter la sensibilité jusqu'à 1 p.p.m. . La présence de tensio-actifs anioniques est la principale cause d'erreur.

5) Avec le cobaltothiocyanate d'ammonium (131)

6) Avec le camphre (182)

7) Avec le tétraphénylborate de sodium

NEU (245) étudia la réaction de précipitation quantitative des dérivés oxyéthylénés par le tétraphénylborate de sodium. Le

précipité est séché à température ambiante, puis pesé. La sensibilité de cette méthode est, d'après l'auteur, excellente.

8) Avec le sulfate d'ammonium

SHIRAEFF (314) trouve que les alkylphénols oxyéthylénés sont complètement relargués de leur solution aqueuse par du sulfate d'ammonium à 25%. Ils peuvent être mesurés volumétriquement dans un cylindre de Babcock.

9) Avec le réactif de DRAGENDORF qu'il modifie, BURGER (59) précipite les

P.E.G. et les agents surfactifs oxyéthylénés. La hauteur du précipité est proportionnelle à la quantité de dérivés oxyéthylénés en présence et permet une détermination facile de la concentration dans les limites 1 à 10 p.p.m. D'après l'auteur les autres surfactifs et les protéines n'interfèrent pas. Mais la prise d'essai doit être de 4 ml au plus, ce qui nécessite, dans le cas de l'étude de pollution des eaux, une très forte concentration de l'échantillonnage.

b) Méthodes volumétriques

Les méthodes volumétriques sont de deux sortes, selon le composé de départ : indirectes et directes.

1) Méthodes indirectes

Elles nécessitent la formation initiale d'un précipité.

.. Avec le ferrocyanure de potassium

SCHOENFELDT (299) établit une méthode empirique à partir du test de COPPINI et CAMERONI (73). Une solution de ferrocyanure de potassium et de diphénylamine est ajoutée à l'échantillon d'octylphénol éthoxylé en solution chlorhydrique. Après précipitation par addition de sulfate d'ammonium, le titrage est immédiatement effectué avec une solution de sulfate de zinc. KURATA et INOUE (203) utilisent sensiblement la même méthode. ROUSSOS, PASSEDOUET et CARION (290)

ont mis au point par la suite une méthode utilisant ce réactif et l'excès de ferrocyanure de potassium est déterminé par potentiométrie. D'après ces auteurs une molécule d'acide ferrocyanhydrique est consommée par 6 unités d'oxyde d'éthylène.

.. Avec le tétraphénylborate de sodium

SEHER (306) décompose le précipité de tétraphénylborate par une solution de nitrate mercurique, puis, après avoir ajouté une solution de sulfate ferrique et d'ammonium, il titre en retour avec une solution de rhodanate d'ammonium. NEU (246) dose avec le chlorure mercurique.

.. Avec l'acide iodhydrique

MORGAN (233a) a suggéré le traitement des dérivés polyoxyéthylénés avec l'acide iodhydrique pour déterminer la longueur de la chaîne oxyéthylénée. Cette méthode est délicate, elle demande un équipement compliqué et de plus les résultats sont sensibles à une variation de température au cours de l'expérience.

SIGGIA, STARKE, GARIS et STAHL (315) ont proposé une méthode qui apparaît être plus simple. Le schéma de la réaction est le suivant :



Selon le protocole opératoire d'ETIENNE (97), l'iodure d'éthyle est absorbé par une solution de nitrate d'argent dont l'excès est titré au moyen de sulfocyanate ammonique, l'éthylène est absorbé dans une solution de chlorure d'iode, dont l'excès est déterminé iodométriquement (97).

Une variante de cette méthode proposée par SIGGIA et coll.

(315) est le dosage de l'iode libéré qui peut être effectué par le thiosulfate de soude.

2) Méthodes directes

.. Avec l'eau de brome en solution acétique

A la suite des études de WURZSCHMITT (391), et selon HUMMEL (172), la SHARPLES CHEMICAL COMPANY mit au point une méthode volumétrique utilisant une solution acétique de brome. En présence de diphénylbenzidine, l'addition de la solution de brome fait virer la solution de composés oxyéthylénés au bleu violet. Cette méthode est sensible à 1 mg/ml.

.. Avec une solution aqueuse de phénol

KARABINOS et coll. (182) utilisant les réactions qualitatives décrites par WURZSCHMITT (391) titrent les composés non-ioniques solubles dans l'eau par une solution aqueuse de phénol jusqu'à l'obtention d'un trouble net. En fait, cette réaction est surtout employée pour la détermination de la longueur de la chaîne oxyéthylénée. WATTMANN et coll. (370) dosent les dérivés oxyéthyléniques par cette technique.

... Avec de l'eau distillée

L'apparition du point de trouble par addition d'eau distillée maintenue à 20°C est utilisée par I.G. FARBEN (180). GREENWALD et coll. (138) emploie^{nt} différents solvants. KAERTMAYER (180) critique cette méthode.

.. Dosage d'un volume gazeux

KOTZSCHMAR (199) oxyde la chaîne latérale à 110°C par le mélange acide chromique - acide sulfurique. Le gaz carbonique dégagé est absorbé puis mesuré. A partir du volume de ce gaz, une formule permet de connaître la quantité de polyoxyéthylène-glycol présent.

c) Méthodes colorimétriques

Toutes celles-ci ont pour étape préliminaire la formation d'un complexe.

.. Avec l'amidon

Les stéarates de polyéthylène-glycols sont adsorbés par l'amidon dont l'excès peut être évalué colorimétriquement avec l'iode à 590 mμ (218). TAKAYAMA et KANEKI (341) modifient légèrement cette méthode et mesurent l'iode qui n'a pas réagi à 372 mμ. Cependant anioniques et cationiques interfèrent.

.. Avec le ferrocyanure de potassium et le chlorure ferrique

Cette technique, décrite par COPPINI et CAMERONI (73) pour doser les Carbowax 1500 et 4000 consiste à évaluer l'excès de réactifs en mesurant la coloration bleue par colorimétrie.

.. Avec l'hydroxyde de potasse en solution alcoolique et la dinitro 2,4-phénylhydrazine

GATEWOOD et GRAHAM (117) utilisent la formation d'une coloration pourpre de ces réactifs avec un composé oxyéthyléné. L'absorption spectrophotométrique est mesurée à 405 mμ.

.. Avec la dichlorofluorescéine

A la suite des travaux de LOVELOCK (217), STEWART (331) établit une méthode permettant de doser jusqu'à 10 p.p.m. de nonylphénols oxyéthylénés.

.. Avec le tétraphénylborate de sodium

UNO (357) spectrophotomètre le complexe formé à 515 mμ.

En fait, ces différentes méthodes sont peu utilisées car relativement peu sensibles. Aussi, depuis quelques années, de nombreuses publications ont paru concernant les méthodes de microdosage. Le précipité formé par les hétéroacides ou les complexes, comme les iodobismuthates, est dissous en milieu fortement acide. La solution, dont la coloration est due à la présence du cation formant l'acide complexe, est spectrophotométrée à une

une longueur d'onde déterminée.

- Avec les hétéroacides

Les hétéroacides précédemment énumérés seront dissociés.

a) Détermination du molybdène

STEVENSON (330), après dissolution dans l'acide sulfurique concentré du précipité lavé de phosphomolybdate, mesure spectrophotométriquement le sel de molybdène libéré à 520 m μ . La sensibilité est de 1 p.p.m. Une variante de cette méthode est proposée par le même auteur : le molybdène libéré est transformé en thiocyanate de molybdène dont on mesure l'absorption à 470 m μ . Ce thiocyanate est extrait du milieu réactionnel par l'acétate de butyl.

BENISEK (29) utilise cette méthode en modifiant la composition du milieu réactionnel.

SHAFFER et Coll. (308) dissolvent le précipité de phosphomolybdate dans un mélange acide perchlorique - acide nitrique. Le molybdène est déterminé colorimétriquement après réaction avec le sulfate de phénylhydrazine.

HEATLEY et PAGE (152) solubilisent le précipité dans le mélange : acide chlorhydrique 5 N - 2 méthoxyéthanol, la solution obtenue est photométrée à 310 m μ .

La transformation du précipité en une solution colorée que l'on peut doser spectrophotométriquement est quantitative, mais à cause de l'interférence d'un certain nombre de composés qui gênent la précipitation ou qui coprécipitent avec les non-ioniques, ces méthodes sont peu fidèles.

b) Détermination du tungstène

.. Au moyen de l'hydroquinone

Le phosphotungstate de nonylphénol oxyéthyléné est dissous dans l'acide sulfurique concentré. Une solution d'hydroquinone est ajoutée. L'absorption est mesurée à 500 m μ .

Sulfates et protéines interfèrent. La précision est de plus ou moins 3%. PITTER (266) signale que cette méthode n'est pas valable pour doser les surfactifs non-ioniques à nombre d'oxyde d'éthylène inférieur à 4.

.. Au moyen du dithiol

BURTTSCHELL (64) tout récemment a mis au point une méthode de dosage du tungstène fondée sur la complexation de ce métal par le dithiol (162). La détermination de l'absorption se fait à 625 mμ. La précision est, selon l'auteur, satisfaisante, mais la sensibilité est limitée.

c) Détermination du bismuth

WICKBOLD (381), après précipitation des dérivés oxyéthylénés par l'iodobismuthate, détermine spectrophotométriquement le bismuth du précipité par la méthode décrite par KOVACS (200).

d) Détermination du cobalt

Le complexe éthoxylat-cobalthiocyanate est détruit par un mélange acide puis, le cobalt libéré est complexé par le sel nitroso-R. L'absorption spectrale est mesurée à 500 mμ (233) (298).

THEIMER (343) décrit, lui aussi, une méthode pour déterminer la quantité de cobalt qui a été complexé.

e) Détermination de l'extinction des solutions de complexes éthoxylat-cobalthiocyanate

Cette réaction décrite comme réaction analytique par GNAMM (131) puis par WURZSCHMITT (391) fut utilisée pour le dosage du monooléate de P.E.G. par BROWN et HAYES (56). Dans le but d'augmenter la sensibilité et la sélectivité de cette méthode, des modifications furent apportées par les auteurs, soit sur la nature du solvant permettant d'extraire le complexe : chloroforme (56), benzène (203), dichloréthylène (9), soit sur la concen-

tration des différents éléments du réactif cobalthiocyanate d'ammonium. Une étude très détaillée de l'influence de ces modifications sur le dosage de ces dérivés oxyéthylénés est relatée par GREFF et Coll. (139).

CRABB et Coll. (76) forment le complexe, en présence de chlorure de potassium, dans la solution étherée qui a servi à extraire les surfactifs oxyéthylénés, et solubilisent ce complexe par le chloroforme. GREFF sature la solution initiale avec le chlorure de sodium, complexe le surfactif avec le réactif et extrait le complexe par le benzène. Les lectures spectrophotométriques se font soit à 620 mμ (76) soit à 320 mμ (139). La sensibilité de ces méthodes permet des dosages de 0,1 à 20 p.p.m. de dérivés oxyéthylénés dont le nombre d'unités d'oxyde d'éthylène est supérieur à 3. Cependant, pour chaque degré d'éthoxylation d'un alkylphénol donné, il est nécessaire de construire une courbe d'étalonnage.

L'avantage de ces méthodes est la rapidité d'exécution : elles permettent le dosage de routine. C'est pourquoi de nombreux laboratoires, étudiant la biodégradabilité des surfactifs non-ioniques, utilisent ces méthodes (53).

Cependant, le WATER POLLUTION RESEARCH LABORATORY n'a pas obtenu de résultats reproductibles (88), tandis que le CEBEDEAU utilise la méthode au cobalthiocyanate d'ammonium de préférence à celle d'ETIENNE (87a).

L' I.R.C.H.A. (178a) utilise le chloroforme à la place du benzène lors des essais de biodégradabilité.

d) Méthodes turbidimétriques

Le principe de cette méthode consiste à faire réagir le réactif de Meyer sur un éthoxylat d'alkylphénol (369). L'opacité du complexe formé est évalué au néphélomètre (186). SCHONBORN (298) procède à un traitement préparatoire de l'eau à tester par un mélange coagulant les protéines, puis par passage

sur la résine échangeuse de cations, LEWATIT CN 206. Les résultats obtenus montrent une déviation des dosages de plus ou moins 10%.

e) Méthodes chromatographiques

(voir chapitre chromatographie).

B - Détermination du groupement hydrophobe

La détermination des alkylphénols oxyéthylénés peut s'effectuer en mesurant l'extinction du cycle benzénique dans l'ultra-violet. GRIFFITH (141) utilisa cette particularité de la molécule pour doser ces composés en solution aqueuse à des concentrations inférieures à 50 mg/l. WEIBULL et THORSELL (377) mesurent l'extinction d'une solution chloroformique d'alkylphénols à 278 mμ. Mais cette méthode est susceptible d'être perturbée par des impuretés absorbant dans l'U.V. Le "Non-ionic Detergents Analytical Subcommittee of the American Soap and Detergents Association" utilise cette méthode de dosage, mais pratique auparavant des opérations extrêmement compliquées de purification. Quelquefois ces opérations ne sont pas satisfaisantes ; la concentration du surfactif se fait par moussage à partir de l'eau (269). Cette méthode est sensible à 2 mg. Une quantité considérable d'eau sera nécessaire.

CONCLUSIONS

=====

Les méthodes de dosage des surfactifs non-ioniques sont nombreuses. Actuellement, pour les dosages de routine, les méthodes les plus utilisées sont les méthodes spectrophotométriques, surtout la méthode au cobalthiocyanate d'ammonium qui donne en général de bons résultats.

CHAPITRE QUATRIEME

TOXICOLOGIE

D'usage domestique courant et familial, les détergents ne sont habituellement pas considérés comme des substances dangereuses (106). Aussi nos connaissances sur l'action toxique de ces substances étaient-elles, il y a quelques années, fort incomplètes. Elles se résumaient souvent à quelques observations des troubles provoqués chez l'homme par une manipulation ou ingestion accidentelles (322).

Jusqu'à présent la plupart des travaux toxicologiques effectués sur les détergents furent consacrés presque exclusivement aux surfactifs anioniques et cationiques - les plus utilisés et les plus dangereux - (35) (345). Cependant JOLY (178), par une remarquable expérimentation, apporta des données de premier plan sur la toxicité aiguë et chronique des surfactifs non-ioniques du type alkylphénol oxyéthyléné. Une publication éditée récemment par le Comité de la Détergence rapporte l'action générale des surfactifs non-ioniques sur l'organisme après administration par diverses voies (24).

La toxicologie des P.E.G. fut étudiée par de nombreux auteurs car leur utilisation comme excipients hydrosolubles dans les préparations pharmaceutiques imposait la recherche de leur toxicité. Les travaux de SMYTH et coll. (321), de SHAFFER et coll. (309) (310) sont parmi les plus importants. Un remarquable travail de synthèse des différents résultats toxicologiques fut effectué par SCHUTZ (302).

I - ADMINISTRATION PAR VOIE BUCCALE

=====

A - Toxicité aiguë

Les ingestions accidentelles de surfactifs ne sont pas rares. En effet, ARENA (17), rapporte que 1.727 accidents provoqués par l'ingestion de détergents - au sens large du terme - furent enregistrés en 1962, par les "Poison Control Centers". En fait, ce nombre d'intoxications ^{ne} représente que 4,2% des ingestions accidentelles survenues à des enfants de moins de 5 ans. Parmi celles-ci, les effets toxiques sévères furent absents, et aucune mort ne fut à déplorer. Seuls, vomissements et diarrhées furent observés, peut-être en rapport avec des sels minéraux, que ces détersifs peuvent contenir.

Dans sa thèse, BIDAUX (35) rassemble pratiquement tous les résultats antérieurs des auteurs qui ont étudié la toxicité des produits et constate que les surfactifs non - ioniques, du type alcool gras oxyéthyléné sont les moins toxiques : la dose létale 50 (DL 50) est supérieure à 25 g par kilo chez la souris, alors que 50 mg par kilo de surfactif cationique représente la DL 50 chez le même animal.

SCHWARTZ et Coll. (304) cependant, sont plus nuancés et donnent une valeur de la DL 50 chez la souris comprise entre 5 et 50 g par kilo. Ces dernières valeurs sont atteintes par les esters d'acides gras et les éthers alkyls gras des polyoxyéthylène-glycols. Cet auteur note une plus grande toxicité avec les éthoxylats d'alkylphénols dont la DL 50 est voisine de 5 g. JOLY (178) détermine la valeur de cette DL 50 en utilisant des alkylphénols oxyéthylénés purs ou souillés et conclut qu'une quantité de ces produits comprise entre 2 et 4 g/kg et administrée par voie orale provoque la mort de 50% des souris.

Le tableau clinique de ces intoxications est constitué par une salivation intense, des mouvements de déglutition continuelle et une diarrhée. Ces signes se traduisent à l'autopsie par la présence de poches d'air dans le tube digestif, notamment dans l'estomac. L'examen histologique des différents organes fait apparaître une légère atteinte du foie et des reins, et un état inflammatoire de la paroi intestinale.

Quant aux P.E.G., leur toxicité aiguë diminue lorsque leur poids moléculaire augmente. Ainsi, l'éthylène-glycol possède une DL 50 orale de 8,5 g/kg chez le rat, tandis que celle du P.E.G. 200 est de 32,8 g/kg, et celle du P.E.G. 6000 supérieure à 50 g/kg (321).

B - Toxicité chronique

Très peu étudiée, cette toxicité chronique est cependant réelle. En effet, l'absorption per os de quantité de surfactif est quotidienne. TRUHAUT (352) et NEDELL (242) constatent que les récipients, et même la vaisselle retiennent toujours des résidus de surfactifs laissés après un mauvais rinçage. D'autre part, les articles de consommation courante sont très souvent contaminés par ces surfactifs : la présence de dérivés polyoxyéthylénés dans le pain est fréquente (190), les produits cuits au four, les "shortennings" (359), les boissons (146) (387) contiennent des traces de sucroglycérides oxyéthylénés, les aliments d'origine agricole, traités par pulvérisation de produits chimiques ou nettoyés avant leur vente, sont recouverts par une mince pellicule de mouillants, les animaux de boucherie ont une nourriture souvent additionnée d'éthoxylats d'alcool gras utilisés comme stimulants de la croissance (94). Enfin, ce qui est beaucoup plus grave, la pénurie en eau potable de certaines villes, oblige la municipalité à recycler l'eau, et même, on cite le cas de Chicago, jusqu'à 7 fois l'eau, si bien que l'eau dite potable distribuée aux habitants, contient des surfactifs que le manque de sensibilité des papilles gustatives ou du sens olfactif ne permet de déceler (379) (387). La présence de produits surfactifs dans les pâtes dentifrices, dans les préparations pharmaceutiques (comprimés) d'utilisation journalière pourrait être à l'origine d'une toxicité chronique orale.

En fait, FITZHUGH et NELSON (105), JOLY (178), arrivent à la même conclusion : l'absorption journalière de petites doses d'alkylphénols oxyéthylénés ne fait apparaître aucun trouble tant au point de vue comportement qu'au point de vue biologique.

Les agents tensio-actifs utilisés par l'industrie pharmaceutique pour leurs propriétés émulsionnantes furent étudiés quant à leur toxicité chronique

orale. BAUERSCHMIDT et BENE (25) rapportent que l'administration de Tween 80 (oléate de sorbitan + 20 molécules d'oxyde d'éthylène) à plus de 75 individus d'âges différents, à la dose moyenne de 5 à 6 g par jour, ne provoquait aucun symptôme clinique d'intoxication ni de trouble physiologique.

Deux études effectuées sur des rats par SMYTH et Coll. (321) pour déterminer la toxicité orale chronique des P.E.G. ont conduit ces auteurs à la conclusion suivante : des doses de l'ordre de 1,40 g/kg de P.E.G. administrées quotidiennement par voie orale ne provoquent pratiquement aucun désordre biologique ou du comportement lorsque le poids moléculaire de ces composés est supérieur à 1500.

II - ADMINISTRATION PAR VOIE PARENTERALE

=====

Les quelques travaux relatifs à la détermination de l'action toxique des surfactifs non-ioniques administrés par injection sont concordants : l'effet nocif des alkylphénols est considérable alors que les P.E.G. sont apparemment pratiquement inoffensifs.

A - Par voies I.V. ou S.C.

Chez le rat la DL 50 des éthers alkyl gras polyoxyéthylénés apparaît comprise entre 0,4 et 1,4 g/kg (323) (334). Au cours de cette détermination, le dosage des lipides et de l'histamine sanguins permet de constater une hausse sensible de ces éléments. D'autre part, des phénomènes hémolytiques graves se produisent : le complexe cholestérol-phospholipides-protéines formant une couche de la membrane cellulaire sanguine est dissociée (90). GLASSMAN (130) constate que le degré de polymérisation peut être un important facteur dans la détermination de l'activité hémolytique : les composés hautement oxyéthylénés ont une activité hémolytique moindre.

Peu de travaux relatifs à la détermination de la DL 50 des P.E.G. par voie I.V. ont, à notre connaissance, été effectués. Les seules valeurs que nous avons trouvées dans la littérature concernant les P.E.G. 1500 et 4000 sont

respectivement 8,5 et 7,5 g/kg (310).

B - Par voie intrapéritonéale

Cette voie d'administration fut utilisée par différents auteurs pour déterminer la DL 50 chez la souris. La toxicité des surfactifs non-ioniques testés apparaît être plus grande par voie intrapéritonéale que par la voie S.C. ou I.V. (334). Ainsi l'oléate à 18 oxydes d'éthylène possède une DL 50 de 235 mg/kg chez le rat, tandis que le Triton W R 1352 (alkylphénol éthoxylé), qui a un pouvoir hémolytique très bas, a une DL 50 intrapéritonéale supérieure à 2,5 mg/kg (355).

Pour les P.E.G., SMYTH et Coll. (321) constatent que contrairement à celles de la DL 50 per os, les valeurs de la DL 50 intrapéritonéale augmentent avec le poids moléculaire : par exemple la DL 50 du P.E.G. 300 est, chez le rat, de 17 g/kg, alors que celle du P.E.G. 600 est de 6,8 g/kg.

C - En aérosols

En aérosols leur effet toxicologique est faible. D'ailleurs ces produits sont utilisés dans les mines pour l'abattage des poussières. A notre connaissance aucun cas d'intoxication n'a été signalé jusqu'à présent. De plus ils entrent dans la composition de certains médicaments employés avec succès dans le traitement de désordres pulmonaires variés en pédiatrie (146).

III - ADMINISTRATION PAR LA PEAU ET LES MUQUEUSES

=====

La réglementation actuellement en vigueur pour l'obtention d'un visa de spécialité a contraint les laboratoires de cosmétologie pharmaceutique à fournir, parmi d'autres, un dossier d'essais toxicologiques des produits utilisés, notamment des excipients comme les P.E.G. et les alkylphénols oxyéthylénés qui augmentent considérablement la pénétration cutanée de certains principes actifs. (140) (142).

A - Action cutanée des surfactifs non-ioniques

Plusieurs tests ont été préconisés pour étudier l'action allergique de ces produits sur la peau et sur l'oeil des animaux de laboratoire tels que le lapin (58) (356).

Les effets toxiques chroniques des surfactifs sur la peau peuvent être provoqués par l'emploi répété des préparations détersives domestiques, des produits cosmétologiques (crèmes, savons). Ils se manifestent par une irritation de la peau dont le terme final peut être une dermo-épidermite : l'eczéma généralisé. Avant d'en arriver à ce stade plusieurs étapes sont observées. Les premières sont dues aux propriétés détergentes de ces corps, mais leur gravité est variable selon le type de surfactif et le pH de son utilisation.

JOLY (178), GERVAIS (122) divisent l'action des surfactifs sur la peau en quatre étapes :

- apparition d'un érythème léger avec desquamation dû au dégraissage
- apparition de crevasses dues au craquellement de la peau. C'est le "soap effect" des anglo-saxons.
- apparition de lésions oedémateuses surélevées et tendues : "effet shampooing".
- apparition de lésions du type vésiculo-pustules au niveau des orifices folliculaires.
- finalement, l'eczéma se généralise. Certains auteurs (268) (301) comparent cet eczéma à celui provoqué par le ciment et pour lequel la présence de traces de nickel et de chrome semble jouer un rôle prépondérant. Par exemple l'analyse de détergents commerciaux espagnols a pu révéler l'existence de ces deux métaux à des doses variant de 2 à 6,2 mg/kg de produit (301).

Les effets nocifs de certains dérivés polyoxyéthylénés ont été mis en évidence expérimentalement par JOLY (178) qui, opérant sur la peau des lapins, constate qu'une solution à 5% d'octylphénol à 9 molécules d'oxyde d'éthylène ne donne qu'une très faible rougeur 24 h après, mais la présence d'un groupement sulfate au bout de la chaîne oxyéthylénée augmente considérablement la nocivité

de ces produits. Ce qui est plus grave, ce sont les conséquences du dessèchement de la peau, notamment la pénétration dans l'organisme de nombreuses substances médicamenteuses et même toxiques (pesticides), ce que les dermatologues appellent "intolérance de seconde zone".

Quant au P.E.G., des applications cutanées de P.E.G. 300, 400, ne provoquent aucune perturbation biologique, et ce qui est plus intéressant, n'ont aucun pouvoir irritant (302).

B - Action sur l'oeil

L'irritation de cet organe provoquée par une solution savonneuse diluée est connue de tous, et chacun prend soin inconsciemment de ne pas recevoir de telle préparation dans l'oeil. Or les shampoings contiennent des surfactifs synthétiques cationiques et non-ioniques. Quelques accidents se traduisant par une opacité permanente de la cornée furent observés par l'U.S. Food and Drug Administration, qui mit au point un test d'étude des shampoings sur la cornée du lapin. Différents surfactifs furent ainsi essayés : les non-ioniques sont les moins nocifs, les cationiques sont très irritants. Ces résultats furent confirmés par les travaux de JOLY qui constate que l'agressivité des surfactifs augmente avec la diminution de leur solubilité et qu'un collyre isotonique à 5% d'octyl-phénol à 9 oxydes d'éthylène provoque une irritation ne disparaissant qu'après 24 h.

Quelques travaux furent effectués sur l'action oculaire des P.E.G. Des solutions de P.E.G. 200, 300 et 400, appliquées sur la paupière des lapins, provoquent des irritations de celle-ci se traduisant par un gonflement des capillaires. L'effet d'un P.E.G. 4000 est beaucoup moins important. D'autre part, ces P.E.G. n'ont manifestement aucun effet nocif sur les yeux (321).

IV - AUTRES EFFETS

=====

A - Action sur les enzymes

La plupart des surfactifs non-ioniques oxyéthylénés dérivés des alkyl-phénols, des alcools gras et des Spans présentent des effets secondaires plus ou

moins importants selon la voie d'administration. En plus de leur pouvoir hypercholestérolémiant et hyperlipémiant (355), il faut citer leur action inhibitrice sur les enzymes bien que ces molécules n'aient aucune affinité pour les substances protéiques. MILLER et DESSERT (232) étudient l'inhibition de la hyaluronidase, et HOCKENHULL (163) rapporte l'action inhibitrice de ces composés sur l'aérodeshydrogénase de l'acide succinique.

B - Action sur les fibres lisses

BAUERSCHMIDT et BENE (25) citent les travaux de COGNI et MORVIL-LON qui ont démontré "les propriétés antispasmodiques notables du Tween 80 sur l'intestin isolé de lapin". A la concentration de 1/100.000, les mouvements péristaltiques sont inhibés et la réactivité à l'acétylcholine diminue.

Dans une communication récente, Madame ROCHAS (277) a mis en évidence in vitro, les propriétés inhibitrices de l'action spasmogène de quelques surfactifs non-ioniques, propriétés invitant à reconsidérer leur usage en thérapeutique.

C - Action embryotoxique et tératogène

TUCHMANN - DUPLESSIS et MERCIER - PAROT (355) injectèrent par voie I.P. une solution de "Triton W R 1339" (alkylphénol oxyéthyléné) à trois sortes d'animaux en gestation. A la dose de 200 mg/kg, ce surfactif a une action perturbatrice sur la gestation de la souris et une action tératogène nette sur le foetus qui présente de graves anomalies intéressant surtout le système nerveux central et l'oeil. Chez la ratte, les mêmes malformations apparaissent à des doses de 400 mg/kg. Par contre, chez le lapin, 100 mg/kg provoquent un effet embryotoxique considérable et 25 mg/kg suffisent pour perturber la morphogénèse.

D - Action sur les micro-organismes

DAVIS et Coll. (77a) étudiant l'action du "Tween 80" sur le bacille de Koch, constatèrent que ce surfactif, non seulement favorise la croissance du B.K., mais le protège aussi contre l'action des germicides quaternaires.

Le "Triton WR 1339" freine l'action des phages T 2 sur les cultures d'E. Coli (176) (279).

V - TOXICITE DES SURFACTIFS NON-IONIQUES OXYETHYLENES SUR LA FLORE =====

ET LA FAUNE AQUATIQUES =====

A - Flore aquatique

La présence d'algues peut favoriser la disparition d'un détergent en partie par adsorption, en partie par une oxygénation accrue du milieu favorisant les dégradations chimique et biologique (390). Mais les surfactifs peuvent être toxiques vis-à-vis des plantes aquatiques. Cette toxicité n'a été, à notre connaissance, pratiquement pas étudiée. Toutefois, plusieurs expériences furent effectuées par RANZI et MARCHETTI (270) pour étudier l'influence de deux sucroglycérides oxyéthylénés sur la croissance d'algues "Pediastrum Boryanum". Cette croissance est mesurée par les teneurs en chlorophylle de ces algues à différents moments de l'essai. La production de chlorophylle par ces algues est modifiée dans le sens positif à des concentrations de 0,250 à 0,500 g/l de sucroglycérides oxyéthylénés et est empêchée à des concentrations supérieures.

B - Faune aquatique

L'action toxique des surfactifs anioniques sur les poissons a fait l'objet de nombreux travaux (156). A la suite de ceux-ci, BOCK (42) a émis l'hypothèse selon laquelle la toxicité des détergents en solution aqueuse était en relation avec l'abaissement de la tension superficielle qu'ils provoquent.

Quant à la détermination de la toxicité des surfactifs non-ioniques vis-à-vis des poissons, les travaux de JOLY (178) sur les alkylphénols oxyéthylénés, et ceux de RANZI et MARCHETTI (270) sur les sucroglycérides oxyéthylénés apportent des données très intéressantes.

Etudiant l'octylphénol polyoxyéthylé à 9 molécules d'oxyde d'éthylène, JOLY détermine la dose maximum tolérée chez le Cyprin doré, qui est de 6 mg/l.

RANZI et MARCHETTI déterminent ce que les spécialistes appellent la "limite moyenne de tolérance" (Lm T) c'est-à-dire la concentration en produit pour laquelle 50% des poissons survivent dans un temps donné. La Lm T des sucroglycérides éthoxylés fut déterminée par ces auteurs sur quatre sortes de poissons. La valeur de la Lm T pour les sucroglycérides de suif et de coprah sont respectivement de 115 g et de 200 g/l.

Comparant ses résultats à ceux obtenus avec les surfactifs des autres classes, JOLY conclut que la sulfonation d'un surfactif entraîne une augmentation de la toxicité vis-à-vis des poissons, surtout si cette sulfonation a lieu sur le noyau. La sulfatation en bout de chaîne grasse donne les produits agressifs vis-à-vis de la faune aquatique. Enfin, l'existence d'un noyau aromatique renforce la nocivité. La dose maximum tolérée par un poisson de rivière va de 5,5 mg/l de nonylphénol polyoxyéthylé à 4,5 molécules d'oxyde d'éthylène sulfatée à l'oléum, à 66 mg/l d'eau pour l'alkylsulfate.

DOSES LETHALES 50 de quelques P.E.G. (302) (321)

Poids moléculaire	Per Os g/kg		I. P. g/kg rat
	rat	lapin	
200	36,4	19,9	-
300	27,5 - 38,4 45,6	17,3	17
400	30,2	26,8	-
600	38,1	-	-
1000	42	22,5	15,6
1500	-	28,9	17,7
1540	51,2	-	15,3
4000	59	79	11,6
6000	50	-	6,8
10.000	50	-	12,6
Oxyde d'éthylène	0,33	cobaye 0,27	

TOXICITE DES SURFACTIFS NON-IONIQUES

C O R P S	D L 50			
	Per os g / kg		I. V. g/kg	I. P. mg/kg
	souris	rat		
Alkylphénols NP 4 OE NP 10 OE NP 20 OE OP 9 OE	2,6 (178) - 3,3 (178)	5 (356) 13,1 (356) 15,9 (356)	- - -	- - 2,5
Ethers alkyl gras Alcool laurique + 9 OE Alcool oléique + 2 OE + 10 OE + 20 OE Alcool stéarique + 2 OE + 10 OE + 20 OE		(351) 8,60 25,8 2,70 2,7 25,1 2,5 2,1	lapin 1,4 (322)	
Tweens : Tween 20 Tween 40 Tween 60 Tween 80	> 25 (35) - - - > 25	> 25 (166) - - - - > 25 (166)	souris 3,75 - - - 5,8	
Pluronics	5 - 37	5 - 37		
Esters : Monostéarate 400 Monostéarate 1000 Monostéarate 40 OE Monooléate 9 OE 14 OE		20	souris 0,25 (166) 0,87 1,08	
SPANS : Span 20 Span 40 Span 60 Span 80		20 10 > 10 > 10		

METABOLISME DES SURFACTIFS NON-IONIQUES OXYETHYLENES ET DES P.E.G.

I - SURFACTIFS NON-IONIQUES OXYETHYLENES =====

A - Alkylphénols oxyéthylénés

A notre connaissance peu de travaux ont paru sur le métabolisme des alkylphénols oxyéthylénés. Cependant ceux de JOLY (178) et de KNAAK et Coll. (191) permettent de connaître la transformation de ces corps à travers l'organisme.

JOLY, étudiant le chemin parcouru dans l'organisme par les molécules d'alkylphénols oxyéthylénés, recherche ces molécules dans les urines et les selles : les réactions de précipitation avec les hétéroacides, la réaction de Hay sont positives, mais la caractérisation du surfactif au moyen du "point de trouble" est négative. La recherche chimique du composé dans le foie et le rein est toujours négative.

Utilisant des molécules d'oxyde d'éthylène marquées au ^{14}C , JOLY suivit la circulation et la localisation du produit marqué en pratiquant des autoradiographies. La localisation de ces produits s'effectue au niveau du foie, de la peau et surtout du rein, que ceux-ci soient administrés par voie orale ou transcutanée. Cette contradiction suggère un processus de détoxification et de transformation de la molécule, processus que JOLY n'a pu élucider.

KNAAK et Coll. (191) complétèrent les travaux précédents par une étude, chez le rat, de l'excrétion d'éthoxylat de nonylphénol en utilisant le ^{14}C fixé tantôt sur la chaîne latérale oxyéthylénée, tantôt sur le cycle. Une dose orale de 67 mg/kg administrée chez le rat est excrétée de la façon suivante: 39% dans l'urine, 52% dans les fèces, et 1,2% sous forme de $^{14}\text{CO}_2$ lorsque le ^{14}C est sur la chaîne latérale oxyéthylénée, alors que dans le cas du cycle aromatique marqué, 20% se retrouve dans l'urine et 78% dans les fèces. D'après ces auteurs

plus le nombre de groupes d'oxyde d'éthylène fixés sur le nonylphénol est élevé, plus l'absorption intestinale diminue et plus la métabolisation des composés est difficile, si bien qu'à partir de 12 oxydes d'éthylène, aucun métabolite ne peut être détecté par un système de chromatographies sur colonne et sur couches minces. L'étude chromatographique par échange d'ions des métabolites urinaires du nonylphénol à 9 oxydes d'éthylène marque sur le C de l'éthylène et du même corps marqué sur le cycle aromatique montre que les principaux métabolites sont des acides simples et dicarboxyliques, des P.E.G., et des acides glycuroniques de nonylphénols.

B - "Spans" et "Tweens"

TREON et Coll. (351) étudiant les produits commercialisés tels que les "Tweens" et les "Spans", utilisent le ^{14}C . Après le sacrifice des animaux, 48% de la quantité de Span 85 ingéré en solution huileuse sont retrouvés dans les fèces et le contenu intestinal, 44 à 52% dans les urines. Si le Span est en solution aqueuse l'excrétion urinaire augmente jusqu'à 74%.

Le "Tween 20" marqué soit sur la chaîne oxyéthylénée soit sur l'acide laurique, s'hydrolyse complètement pendant le tractus gastro-intestinal. L'acide gras libéré est métabolisé comme un acide gras naturel, tandis que la chaîne oxyéthylénée, liée au sorbitan, est excrétée par les urines et les fèces.

II - P.E.G.

=====

Comme pour les produits précédents, assez peu de recherches sur le métabolisme furent effectuées. Les travaux de SHAFFER et Coll. (309) nous donnent une idée du chemin parcouru dans un organisme humain par ces polyoxyéthylènes-glycols. 50% du P.E.G. 400 ingéré et 77% du même corps injecté par I.V. sont éliminés par les urines, le reste est métabolisé sous une forme autre que l'éthylène-glycol que l'on a cru être un métabolite possible des P.E.G.

CHAPITRE CINQUIEME

BIODEGRADABILITE

des SURFACTIFS NON-IONIQUES et des EMULSIFIANTS

POLYOXYETHYLENES

La formation de mousses aux barrages (11) (44), si souvent observées de nos jours, est le phénomène le plus spectaculaire traduisant la persistance, c'est-à-dire la non-dégradation des surfactifs dans les eaux de rivières. Devant cet état de fait, les pouvoirs publics de différents pays ont essayé d'enrayer cette pollution des eaux par les détergents en élaborant des projets de loi (15) ou en appliquant les lois déjà adoptées (8). La plupart de celles-ci concernent uniquement la pollution des eaux par les surfactifs anioniques qui doivent répondre à un certain taux de dégradation évalué dans des conditions bien précises. Ainsi en Grande-Bretagne la rivière Lee, dont la principale source d'alimentation provient des effluents urbains, ne contenait que 2 mg/l de surfactifs anioniques en 1960, alors qu'en 1958 la concentration était de 4 mg/l - (63) (174).

Les tensio-actifs non-ioniques étant peu moussants et ne représentant qu'environ 10% de la quantité totale des détergents synthétiques, échappèrent à la législation. En conséquence, le nombre de publications relatives à leur biodégradation est restreint. Cependant, depuis deux ans, il semble que les industriels, prenant conscience du danger de la pollution des eaux par les détergents non-biodégradables - non seulement à cause de la pénurie en eau potable de

certains pays (379) mais aussi à cause de l'effet toxique de ces composés sur la flore et la faune aquatiques (153) (156) - poursuivent des recherches dans le but de trouver des surfactifs biologiquement "doux", c'est-à-dire hautement biodégradables, et ainsi d'effectuer la conversion de leur industrie avant qu'une loi n'entrave leur production (13) (15) (16) (179).

Ces détergents non-ioniques subissent le sort de toutes les matières consommables de l'activité humaine, c'est-à-dire qu'après usage elles sont rejetées telles quelles car leur utilisation n'a pratiquement pas modifié leurs propriétés physiques et chimiques si bien qu'elles se retrouvent intactes, non seulement dans les cours d'eau (13) (213) et par suite dans les mers et océans, mais aussi dans les sols qui forment les lits et les berges des rivières (189) par infiltration de l'eau polluée.

Ces matières organiques pourront subir une évolution par suite de l'intervention de trois facteurs :

- facteurs physiques : l'adsorption sur des supports solides comme les boues, les floccs bactériens, ou leur concentration sous forme de mousse (101) provoquent la pollution de ces supports : les détergents ne sont pas détruits mais adsorbés.
- facteurs chimiques : il peut se produire une hydrolyse, une précipitation et même une autoxydation (243) en présence de rayons U.V.
- facteurs biologiques : les diastases (23), les micro-organismes (65) et même les algues (253) attaquent et métabolisent certains détergents.

Ces deux derniers facteurs sont les plus efficaces et intimement liés : ils constituent ce que l'on appelle la biodégradation. BOLLE (45) la définit comme étant une "dégradation moléculaire d'une matière organique, résultante de l'action d'un milieu où existe la vie et intervenant soit comme solvant de la substance, soit comme liquide ou environnement de contact avec la substance prise en masse ou à l'état dispersé. Pour une substance organique carbonée, la dégradation moléculaire conduit généralement à une diminution du nombre d'atomes de carbone du squelette organique". Celle-ci se fait par un processus enzymatique d'assimilation oxydative,

ce qui ne veut pas dire que le terme final soit obligatoirement CO_2 et H_2O (362) (373).

Il est impossible d'extrapoler aux non-ioniques les résultats des expériences de biodégradation effectuées avec les anioniques. Seules les différentes méthodes appliquées pour étudier les mécanismes de cette biodégradabilité et mesurer la "durée de vie" de ces surfactifs sont communes.

Nous distinguerons :

- Méthodes générales de détermination de la biodégradabilité
- Méthodes analytiques appliquées à l'étude de la biodégradabilité
- Mécanisme de la biodégradabilité, relations entre la structure et la biodégradabilité d'une molécule oxyéthylénée.

I - METHODES GENERALES DE DETERMINATION DE LA BIODEGRADABILITE

=====

De nombreux auteurs ont cherché à reproduire, le plus exactement possible, en laboratoire, les conditions dans lesquelles se faisait la destruction naturelle des détergents. Il n'est pas surprenant de trouver dans la littérature un grand nombre de tests plus ou moins valables. BOLLE (45) classe les différentes techniques utilisées comme suit :

A - En système ouvert :

- 1) Méthodes d'essais statiques se rapprochant le plus de la réalité.
- 2) Méthodes d'essais dynamiques où une intervention, soit périodique, soit continue, est nécessaire.

B - En système fermé :

- 1) Méthode de la bouteille fermée
- 2) Méthode de Warburg.

A - En système ouvert

1 - Méthodes d'essais statiques

Deux conditions opératoires sont à considérer : le milieu où s'étudie la biodégradabilité est, ou constamment agité et oxygéné, ou laissé en repos.

a - Oxygénation et agitation du milieu

1°) Agitation du milieu

DEGENS (78) avait observé qu'un milieu aéré facilitait la biodégradation des détergents. A partir de cette remarque de nombreuses méthodes dérivées furent mises au point et expérimentées (168). Par exemple, la méthode Colgate connue sous le nom de "Shake Flast Test" utilise une culture microbienne (275). Ces méthodes ont en commun la concentration initiale en surfactifs (20 mg/l) et l'agitation du milieu.

2°) Oxygénation du milieu

L'oxygénation se fait par passage d'un courant d'air et provoque ainsi une agitation, mais aussi une perte d'eau importante (45). Pour éviter toute concentration de la solution il est nécessaire de rajouter à celle-ci de l'eau ayant à tout point de vue la même composition : l'eau de rivière est donc exclue au profit d'un milieu synthétique à composition constante.

Les essais comparatifs furent effectués par ROBERTS (276) entre deux milieux de composition différente. Des boues activées de station d'épuration peuvent être utilisées ce qui permet une accélération des essais. Le test E.R.B. utilise une eau standard en D.B.O. à laquelle une boue activée acclimatée est ajoutée (194). L'I.R.C.H.A. (53) propose une méthode où l'eau de rivière de pureté moyenne est additionnée d'un ensemencement bactérien obtenu à partir d'une culture de bactéries isolées d'effluents urbains et cultivées sur milieu synthétique. Pendant 7 jours - période de l'acclimatation des micro-organismes - les mesures de la quantité de surfactif restant et de l'évolution de population bactérienne permettent de déterminer et de séparer des détergents "durs", non biodégradables, de ceux biologiquement "doux" biodégradables. Cette méthode française est intéressante car elle réalise la synthèse des deux processus de la

biodégradabilité, qui s'opèrent d'une part dans l'eau de rivière, d'autre part dans une station d'épuration (45).

b - Non agitation ni oxygénation provoquées

A la suite des remarques de DEGENS (78) concernant une biodégradation possible des détergents en solution dans l'eau de rivière, HAMMERTON (148) fut le premier à poser les conditions dans lesquelles devaient avoir lieu les essais. Cette méthode est connue en Angleterre sous le nom de "River die away" et aux U.S.A. de "Mason Test". Elle consiste à prélever de l'eau de rivière dont un dosage préalable permet de déterminer la concentration en surfactifs et d'y ajouter le surfactif à tester.

Cette méthode fut particulièrement étudiée aux U.S.A. par ORGEL (155) et le "Subcommittee" du S.D.A. qui utilisent des eaux de rivière peu polluées à débit relativement constant, à composition stable. Aux U.S.A. les expérimentateurs utilisent l'eau de la rivière Passaic, en Grande-Bretagne l'eau de Luton (7), et en France les eaux de la Juine (sous-affluent de la Seine). C'est pourquoi une expérience de biodégradation effectuée avec des eaux prélevées dans différentes rivières ne donnent pas les mêmes résultats (14) (307).

HUDDLESTON et ALLRED (168), utilisant l'eau du Mississipi, préconisent un certain nombre de conditions d'essais, mais constatent que le renouvellement de l'atmosphère lors des prélèvements à des fins de dosages entraîne de nombreuses variations. De ce fait cette méthode est assez imprécise (307).

Cependant, la méthode "River die away" peut être considérée comme la méthode se rapprochant le plus de l'auto-épuration naturelle d'une rivière (101) (238).

L'intérêt pratique de ces essais statiques réside dans le fait que, selon le pourcentage de biodégradation, le produit pourra, ou ne pourra pas, être mis sur le marché. Toutefois, si le produit se dégrade entre 80 et 90%, d'autres méthodes d'essais dynamiques seront nécessaires pour prendre une décision, car ces essais statiques ne sont que des moyens discriminatoires, les "Screening Tests" des Anglo-Saxons (45). Seuls les résultats obtenus par les méthodes dynamiques, qui sont pour la plupart des transpositions des procédés industriels au laboratoire, permettront de juger de la biodégradabilité des détergents (53).

2 - Méthodes d'essais dynamiques

Ces méthodes d'essais sont "simulatives" car elles s'inspirent des procédés industriels d'épuration des eaux (45). Elles peuvent être divisées en trois principaux groupes :

- . Les procédés d'épandage ou de lagunage consistent à faire traverser par les eaux polluées une grande nappe d'eau avec ou sans aération.
- . Les procédés dits "à boues activées" : des floes bactériens dégradent la matière organique.
- . Les procédés dits "à lit bactérien" où les bactéries sont fixées sur les supports poreux et où l'oxygénation du milieu se fait par une circulation d'air.

a - Procédés d'épandage (87) (101)

A notre connaissance aucun travail sur l'étude de la biodégradabilité des détergents non-ioniques par ces procédés n'a été publié.

b - Procédés aux "boues activées"

Les travaux effectués en 1911 par CLARK et ADAMS montrèrent que les boues peuvent provoquer une épuration rapide des eaux usées en raison de la vie microbienne intense dont elles sont le siège. Leur action d'épuration est notablement augmentée par une aération forcée ; elles deviennent des "boues activées".

Le principe du procédé aux "boues activées" est celui de la plupart des stations d'épuration : l'eau des effluents urbains est tout d'abord grossièrement tamisée puis décantée ; les solides ainsi déposés sont envoyés dans un réservoir de digestion en aérobiose, l'eau décantée ou "effluent primaire" passe dans un bassin d'aération contenant des "boues activées". Là, les matières organiques, sous l'action des "boues activées" se décomposent. Certaines se déposent et sont recyclées dans le bassin d'aération. L'eau traitée est évacuée.

En fait deux facteurs interviennent :

- 1°) un facteur physique : l'adsorption des détergents par les boues activées.
- 2°) un facteur microbiologique : métabolisation de ces matières par les micro-organismes contenus dans ces boues.

L'institut Batelle de Francfort-sur-Main (168) (370), WEAVER (373) utilisent cette méthode légèrement modifiée, car un montage de laboratoire reproduisant le plus fidèlement possible le schéma précédent n'a pas encore été réalisé.

Cette méthode, en fait, n'est pas sans reproches, et les résultats obtenus dans les stations d'épuration ne traduisent pas la réalité de la biodégradation (45).

Des modifications furent apportées à cette méthode. Elles concernent l'aération, la charge de pollution, le temps de rétention, et la recirculation des boues. C'est ainsi que dans les stations d'épurations anglaises (7), le temps de rétention est de 6 heures, dans les stations allemandes le temps de rétention n'est que de 3 heures.

L'Allemagne de l'Ouest, prenant conscience des dangers causés par les détergents à toute la vie aquatique de ses cours d'eau, a adopté une loi relative aux détergents anioniques, qui, depuis le 1er octobre 1964, doivent répondre à des normes de biodégradabilité réalisée selon la méthode HUSMANN (8) (173). Cependant, plusieurs auteurs ont critiqué cette méthode (153) : d'une part, la dégradabilité du savon est estimée à 100%, d'autre part, il n'est pas tenu compte de la quantité de détergents adsorbés par les boues.

De nombreuses méthodes dérivées de celle-ci furent décrites (14) (169) (255) (275).

Des essais de biodégradabilité d'un détergent déterminé effectués au laboratoire avec des eaux résiduaires urbaines n'ont pas donné les résultats escomptés : les agents de surface contenus dans ces eaux faussèrent les résultats malgré un essai d'élimination par moussage ou par charbon activé (44) (104).

TRUESDALE et EDEN (354) étudièrent le comportement des micro-organismes vis-à-vis d'une surcharge organique apportée par des effluents anormalement chargés : la biodégradation est nettement ralentie pour deux raisons : les micro-organismes préfèrent les aliments naturels aux détergents et leur adaptation à leur nouvelle nourriture demande beaucoup de temps.

c - Procédés à lits bactériens

Nombreuses sont les stations d'épuration utilisant ce dispositif. Les micro-organismes sont fixés sur des supports plus ou moins poreux, soit naturels (pouzzolane, pierre ponce ...) soit préformés (matières plastiques). La biodégradation se fait en aérobie.

Les laboratoires allemands étudièrent cette technique mais constatèrent que la transposition au laboratoire des essais, effectués dans l'industrie, présentait un certain nombre de difficultés (43). Les techniques de ces laboratoires varient par la forme du lit bactérien et par le moyen d'aération.

B - En système fermé

1 - Méthode de la "bouteille fermée"

Cette méthode est une modification du "Shake-Flask Test" qui permet d'éviter les difficultés rencontrées lors des essais en système ouvert. La biodégradation du détergent s'effectue dans de "l'eau synthétique standard" à laquelle on ajoute une colonie de micro-organismes polyvalents mêlée à une suspension de terre (104).

2 - Méthode de Warburg

Une série d'auteurs (114) (336) (337) (362) ont expérimenté cette méthode. La plupart cependant n'utilisent pas le véritable principe de Warburg consistant en une mesure manométrique des échanges gazeux, mais adaptent l'utilisation de ce manomètre à la méthode de la bouteille fermée.

Cette technique élégante et précise ne peut être utilisée sans restriction pour l'étude de la biodégradabilité des tensio-actifs. En effet, aucune eau contenant une petite concentration en substance à tester et en micro-organismes ne peut être employée car les temps des réactions oxydantes sont extrêmement longs. Seules des concentrations de l'ordre de 50 mg/l de tensio-actifs et de grosses inoculations de bactéries adaptées rendent l'utilisation de l'appareillage valable. La mesure de la consommation d'oxygène est relativement im-

précise à cause des perturbations physiques telles que la mousse, l'adsorption du surfactif par les colonies microbiennes, la fixation des micro-organismes sur les parois des cellules, la respiration endogène ...

Applications pratiques (7) (101)

L'accroissement considérable de la population et les menaces de pénurie en eau potable des collectivités urbaines ont nécessité l'épuration des eaux usées afin d'éviter la pollution des cours d'eau, principale source en eau potable. Pour épurer ces eaux, la construction de stations d'épuration parut nécessaire car les procédés classiques d'épuration - par décantation simple ou par épuration chimique avec des réactifs stérilisants (20) - ne sont en général ou bien pas assez efficaces ou bien coûteux et délicats.

Les procédés biologiques naturels - épuration par le sol avec ou sans récupération à des fins agricoles (189), épuration dans les étangs ou les bassins de stabilisation - utilisés pour les premiers dès 1895 par Paris, ne conviennent pas actuellement aux villes à population supérieure à 10.000 habitants (7).

Les procédés biologiques artificiels ont été mis au point pour la construction de stations d'épuration qui utilisent soit la méthode des "lits bactériens", soit celle dite aux "boues activées". Celles-ci se concurrencent car l'une et l'autre peuvent équiper les stations d'épuration de petites et grandes collectivités. Toutefois, la dernière technique, quoique plus chère et nécessitant une surveillance constante, est préférée à celle des "lits bactériens" pour l'épuration des eaux usées des grandes agglomérations (7) (87).

Les procédés physiques furent aussi utilisés mais ils sont fort longs. BURGESS et WOOD (63) peuvent réduire la concentration en détergents d'une eau en deux minutes en provoquant un moussage par aération. La mousse concentrant les surfactifs est alors précipitée par un corps organique à haut poids moléculaire ou adsorbée par le charbon activé. Ils réduisent ainsi la concentration en détergents de 8 mg/l à 2 mg/l.

II - METHODES ANALYTIQUES APPLIQUEES A L'ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE =====

Parmi les méthodes de dosage des surfactifs non-ioniques, seules quelques-unes seront utilisées pour déterminer la biodégradabilité de ces corps. Les prélèvements des essais effectués à intervalles réguliers pendant quelquefois plusieurs semaines seront dosés par les techniques suivantes :

- Méthodes colorimétriques basées sur la formation de complexe avec le réactif cobaltothiocyanate d'ammonium (76) (139). Cette méthode présente en fait un grave défaut : la courbe d'étalonnage d'une substance oxyéthylénée n'est valable que pour le corps d'un degré oxyéthyléné déterminé ; or, au cours de la biodégradation la longueur de cette chaîne diminue (256).
- Méthodes physiques : Ces méthodes physiques permettent de connaître la constitution de la molécule restante qui n'est pas obligatoirement entièrement biodégradée.
 - .. La spectrophotométrie infra-rouge (111) est largement utilisée car elle permet non seulement de déterminer la quantité de surfactifs restants mais aussi de connaître les endroits de la molécule où s'effectuent soit l'oxydation, soit la scission. Cependant, ces méthodes sont d'un usage délicat.
 - .. Les mesures de la tension superficielle et de la hauteur de mousse (53) sont souvent effectuées en même temps et permettent d'obtenir des résultats qui, la plupart du temps, sont concordants avec ceux obtenus par la méthode colorimétrique (168) (170). Toutefois ces mesures ne peuvent être réalisées qu'en dessous de la C.M.C.
 - .. L'utilisation des éléments radioactifs est depuis peu relativement courante. L'élément marqué est le carbone (207) (362).

- Méthodes biochimiques : Elles permettent l'étude des variations de la composition du milieu, notamment des variations de la concentration en oxygène.

- .. Test de la D.B.O.

Certains auteurs (207) (337) ont évalué la demande biologique d'oxygène à temps d'une eau en présence de non-ioniques en solution. En fait, l'eau peut s'auto-épurer ou s'épurer sous l'action de micro-organismes divers. Aussi la mesure de la D.B.O. n'est-elle qu'une méthode d'appréciation que l'on doit mener en parallèle avec un dosage chimique.

- .. Test de la D.C.O.

Pour obtenir les coefficients de dégradation chimique maxima on emploie les méthodes de dosage au bichromate ou au permanganate de potassium qui donnent des résultats valables. Ceux-ci sont la représentation presque exacte de la biodégradation totale, c'est-à-dire de la disparition des matières organiques du milieu (337) (362).

- .. Méthode de Warburg

Cette méthode est peu utilisée à cause de sa lenteur et des causes d'erreurs. Cependant elle permet, en corrélation avec la méthode précédente qui donne des résultats bruts, d'évaluer le temps exact nécessaire à une biodégradation totale (114) (337) (362).

- .. Comportement biologique

Les micro-organismes, agents de la biodégradation, peuvent être à l'origine d'une méthode de détermination peu précise de la biodégradation. En cas de biodégradation, c'est-à-dire d'utilisation de cette nourriture supplémentaire, la population bactérienne augmente. Cet accroissement se mesure par la détermination de la turbidité, par la méthode de Warburg ou par la méthode de comptage classique (53).

III - MECANISME DE LA BIODEGRADABILITE - RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE ===== ET LA BIODEGRADATION =====

L'application de la spectrophotométrie infra-rouge à l'étude de la biodégradabilité des surfactifs non-ioniques par la méthode "River die away" (111) a permis à de nombreux auteurs d'élucider le mécanisme de la destruction de ces molécules et ainsi d'extrapoler le résultat obtenu à l'établissement d'une structure moléculaire d'un surfactif de ce type entièrement biodégradable (53).

Des mécanismes identiques de la biodégradation furent proposés par OSBURN et BENEDICT (256), HUDDLESTON et Coll. (168) (169) (170), et par VATH (362). Ils diffèrent selon le type de surfactif non-ionique testé.

A - Cas des alkylphénols oxyéthylénés

La dégradation révélée par spectrophotométrie infra-rouge touche à la fois la chaîne alkyl qui subit une carboxylation et la chaîne oxyéthylénée qui subit une dégradation oxydative. Cependant, deux cas sont à considérer (111) (256) :

- a) Le nombre d'oxyde d'éthylène de la chaîne est supérieur à 10
 . Si la chaîne^{alkyle} est normale, la dégradation ne se fait que par carboxylation du groupement alkyl terminal, sans oxydation de la chaîne oxyéthylénée.
 . Si la chaîne alkyl est ramifiée (cas de l'isooctylphénol) le surfactif est non-biodégradable.
- b) Le nombre d'oxyde d'éthylène de la chaîne est égal ou inférieur à 10.
 . Que la chaîne alkyl soit ramifiée (sauf l'isooctyl) ou normale, la molécule se dégrade selon les deux voies : carboxylation de cette chaîne et diminution du nombre d'oxyde d'éthylène.

Pour arriver à ces résultats, FRAZEE et Coll. (111) utilisèrent des chafnes alkyl ramifiées fixées sur un cycle phénolique, pour étudier le comportement de la chafne oxyéthylénée. Ainsi, à partir d'un $N_r P 10$, la biodégradation par la méthode "River die away" conduit, après 34 jours, à un $N_r P 4$, mais ce dernier soumis au même test ne verra son nombre d'oxyde d'éthylène diminuer que d'une seule unité en 34 jours.

B - Cas des alcools gras oxyéthylénés

HUDDLESTON et ALLRED (168), STEINLE (328), étudièrent par la méthode "River die away" la biodégradabilité de quelques alcools gras à nombres d'oxyde d'éthylène différents et constatèrent que ceux-ci, quelle que soit la longueur de la chafne oxyéthylénée, étaient entièrement biodégradables en moins de 13 jours, tandis qu'avec le système de la culture en récipient agité ("Shake Flask Test") 60 heures sont nécessaires pour obtenir le même résultat et seulement 6 heures de rétention sur les boues activées suffisent pour qu'ils soient dégradés à 100% (207). GARRISSON et MATSON (114) étudiant les alcools gras à chafne ramifiée obtenus par la synthèse oxo, trouvent qu'ils sont beaucoup moins biodégradables que ceux obtenus par la synthèse Ziegler.

C - Cas des esters de polyglycols

BARR et TICE (23) constatent que certains micro-organismes poussant sur des milieux contenant des surfactifs non-ioniques à liaison ester avaient la propriété de scinder l'ester en deux parties. A la suite de ces travaux des essais de biodégradabilité des surfactifs non-ioniques des acides gras oxyéthylénés furent effectués. Ceux de SPEEL (324) révèlent que de tels surfactifs sont entièrement biodégradables.

D - Cas des sucroglycérides oxyéthylénés

Les sucroglycérides oxyéthylénés furent l'objet d'essais de biodégradabilité effectués dans les laboratoires de l'I.R.C.H.A. (54). Ces corps se révèlent être rapidement et entièrement biodégradables; en effet, introduits dans

de l'eau renfermant des protéines plus ou moins dégradées, comme il en existe dans les eaux d'égouts, ils sont hydrolysés en 30 minutes. Les chafnes grasses, après hydrolyse, sont éliminées en partie sous forme de sels insolubles de Ca^{++} et de Mg^{++} , tandis que la moitié des dérivés oxyéthylénés est métabolisée dans les premières 24 heures.

E - Cas des Tweens

Peu de travaux sur la biodégradation des Tweens ont fait l'objet de publications. A notre connaissance une seule étude de la biodégradation du Tween 80 fut effectuée par MANGANELLI (224). Cet auteur affirme que ce surfactif est entièrement biodégradable.

F - Cas des polyoxyéthylèneglycols

FINCHER et PAYNE (102) étudièrent l'oxydation bactérienne des P.E.G. Peu d'études pour mesurer la biodégradabilité des P.E.G. furent effectuées et les seules publiées sont contradictoires.

SAWYER et Coll. (294) affirment que les P.E.G. et leurs dérivés ne peuvent être biodégradés à cause de leur liaison éther, alors que VATH (362), utilisant le respiromètre de Warburg et des bactéries acclimatées, constate que le P.E.G. 400 est entièrement biodégradable.

DEUXIEME PARTIE

-=-

TRAVAUX PERSONNELS

CHAPITRE PREMIER

ETABLISSEMENT DE METHODES DE DOSAGE

DES SURFACTIFS NON-IONIQUES et DES EMULSIFIANTS

POLYOXYETHYLENES

Le nombre considérable de techniques de dosage des surfactifs non-ioniques oxyéthylénés publiées montre, si besoin est, qu'aucune de celles-ci n'a donné des résultats satisfaisants, tant au point de vue spécificité que précision et reproductibilité. Ces difficultés sont dues, pour la majeure partie, à la présence de surfactifs de type ionique différent que les méthodes de séparation ne peuvent pas totalement éliminer.

Nous avons vérifié quelques méthodes décrites dans la littérature et mis au point une technique de dosage qui nous donna des résultats à peu près satisfaisants.

A part la méthode stalagmométrique, les autres méthodes que nous avons utilisées sont des méthodes spectrophotométriques qui nécessitent le report à une courbe de référence.

Nous avons établi ces courbes à partir de produits industriels, de constitution chimique diverse, livrés à 100% de matières actives. La liaison entre le radical hydrophile et le groupement hydrophobe différencie ces produits.

- Liaison éther : les alkylphénols oxyéthylénés que nous avons étudiés sont les suivants ⁽¹⁾ :

. nonylphénol oxyéthyléné à	quatre unités d'oxyde d'éthylène (4 OE) que nous appellerons NP 4 OE
. nonylphénol oxyéthyléné à	six unités d'oxyde d'éthylène (6 OE) que nous appellerons NP 6 OE
. nonylphénol oxyéthyléné à	neuf unités d'oxyde d'éthylène (9 OE) que nous appellerons NP 9 OE
. nonylphénol oxyéthyléné à	vingt unités d'oxyde d'éthylène (20 OE) que nous appellerons NP 20 OE
. nonylphénol oxyéthyléné à	trente unités d'oxyde d'éthylène (30 OE) que nous appellerons NP 30 OE
. octylphénol oxyéthyléné à	neuf unités d'oxyde d'éthylène (9 OE) que nous appellerons OP 9 OE
. dodécylphénol oxyéthyléné à	douze unités d'oxyde d'éthylène (12 OE) que nous appellerons DP 12 OE

- Liaison ester : acides gras oxyéthylénés ⁽¹⁾ :

- . stéarate 300
- . stéarate 1540
- . oléate 300
- . oléate 1540

- Les émulsifiants polyoxyéthylénés : les polyoxyéthylènes-glycols ou P.E.G. ⁽²⁾ :

- . P.E.G. 200
- . P.E.G. 400
- . P.E.G. 600
- . P.E.G. 1000
- . P.E.G. 1500 (1500 est le poids moléculaire réel)
- . P.E.G. 4000
- . P.E.G. 6000

(1) - Produits fournis par la Maison Syntorga. (77) Saint Pierre les Elbeuf.

(2) - Produits fournis par les Etablissements Gattefossé. (38) Saint-Priest.

que nous remercions vivement.

Ces produits obtenus par polycondensation oxyéthylénée, ne sont pas purs : pour les P.E.G. le chiffre qui suit le sigle est le poids moléculaire moyen de la chaîne oxyéthylénée. Nous les utiliserons tels quels.

Par contre, les alkylphénols oxyéthylénés industriels contiennent en plus d'éther d'alkylphénols à nombre de molécules d'oxyde d'éthylène voisin de celui désiré, des molécules de condensats d'oxyde d'éthylène qui n'ont pas réagi avec la fonction phénol. Pour éliminer les P.E.G. ainsi formés, et purifier le produit industriel, nous avons utilisé la méthode rapide et efficace de MALKEMUS et SWAN (223) qui repose sur les différences de solubilité dans l'eau, sursaturée en chlorure de sodium, des alkylphénols polyoxyéthylénés et des P.E.G.

Purification des alkylphénols polyoxyéthylénés industriels

Principe

Une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium ajoutée à un alkylphénol polyoxyéthyléné provoque à chaud un relargage de ce dernier, tandis que les P.E.G. qui n'ont pas réagi avec la fonction phénol se dissolvent.

Technique

- Dans une fiole d'Erlenmeyer, prendre environ 10 g d'un alkylphénol polyoxyéthyléné. Ajouter 30 ml de la solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. La fiole est portée au bain-marie bouillant pendant trois minutes.

- Agiter vigoureusement cette solution 2 à 3 minutes et remettre la fiole au bain-marie bouillant afin que la séparation des phases soit complète, ce qui demande 10 à 15 minutes. La couche inférieure aqueuse est alors aspirée au moyen d'une "propipette" adaptée à une pipette de 50 ml et est recueillie dans une éprouvette.

- L'opération est renouvelée deux fois avec chaque fois 30 ml de solution saline. Les eaux de lavage recueillies chaque fois sont ajoutées aux premières.

- A la fin de la troisième purification, la couche supérieure est recueillie dans une ampoule à décanter préalablement chauffée dans une étuve à 100°C, ce qui permet de conserver la fluidité du matériau organique constitué de surfactif (alkylphénol oxyéthyléné).

- Laisser reposer 15 minutes, puis recueillir le surfactif dans une fiole d'Erlenmeyer et le conserver en présence de chlorure de calcium anhydre.

Les eaux de lavage laissent émerger une fine couche de surfactifs.

Nous avons déterminé quantitativement la perte de poids du NP 6 OE lors de sa purification. Nous avons ainsi obtenu le pourcentage de P.E.G. libres présent dans le produit industriel.

Le NP 6 OE, préalablement séché dans une étuve à 60°C jusqu'à poids constant, est soumis au traitement précédemment décrit, la prise d'essai étant exactement pesée. Puis le contenu de l'ampoule à décantation et l'alcool (10 ml) ayant servi au rinçage de cette ampoule sont déposés dans un cristalliseur à grande surface, préalablement taré. Ce cristalliseur est mis à l'étuve à 60°C. La fine pellicule d'alkylphénol recouvrant, 24 heures après, les eaux de rinçage, est ajoutée au cristalliseur. Nous laissons sécher jusqu'à poids constant.

Pour une prise d'essai de 10,0 g de NP 6 OE, la perte de poids fut de 0,8 g. Donc approximativement 8% du NP 6 OE industriel est constitué de P.E.G.

..

METHODES DE DOSAGE

Nous avons essayé d'effectuer des dosages en adoptant les méthodes physiques, puis les méthodes chimiques qui nous donnèrent des résultats satisfaisants.

I - Méthodes physiques

=====

A la suite des travaux de GIRAUD (127), nous avons essayé une méthode physique : la stalagmométrie.

Le principe de cette technique est le suivant : le nombre de gouttes fournies par un même volume de différents liquides est en raison inverse des tensions superficielles de ce liquide.

Nous avons utilisé le compte-gouttes de DUCLAUX du laboratoire. C'est une pipette à trait délimitant un volume de 5 ml. Le diamètre du capillaire de ce compte-gouttes est calculé de telle façon que 5 ml d'eau distillée représentent 100 gouttes à 15°C.

Les différentes mesures que nous avons effectuées au laboratoire à une température de 20°C donnèrent les résultats suivants :

Nombre de gouttes issues de la pipette de DUCLAUX

Eau distillée : 101 gouttes

Dilution	NP 30 OE	P.E.G. 200	P.E.G. 6000
1/ 10 000	132 - 131	106 - 105 - 106	107 - 106
1/ 50 000	102 - 101	105 - 105 - 106	101 - 102
1/100 000	101 - 102	104 - 103 - 104	102 - 102

De ces résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- pour des concentrations dix fois plus petites, le nombre de gouttes a sensiblement diminué surtout pour le NP 30 OE. C'est donc une méthode sensible à condition qu'un certain nombre de précautions soient prises (compte-gouttes fixé bien verticalement, volume exactement mesuré) mais assez peu précise : une goutte de plus ou de moins, sans compter les gouttes restant pendantes, peut multiplier par 10 une concentration.

- Les détergents non-ioniques du type alkylphénol oxyéthyléné semblent posséder la même activité de surface que le Teepol étudié par GIRAUD (127) avec le même compte-gouttes.

La similitude des tensions superficielles de ces deux composés en solution aqueuse à la même concentration fut prouvée précédemment par l'utilisation du tensiomètre de Lecomte du NOUY (333).

- Les P.E.G. n'ont aucune activité de surface.

Les résultats obtenus par GIRAUD (127) nous dissuadèrent d'essayer une autre méthode physique couramment utilisée : l'arrachement de l'anneau avec le tensiomètre de Lecomte du Nouy. En effet, selon cet auteur, cette méthode " n'est valable que pour des solutions pures et limpides contenant une assez grande quantité d'agents de surface ". Cette technique de dosage est cependant utilisée par de nombreux auteurs, notamment pour l'étude de la biodégradation des surfactifs non-ioniques (39) (168) (170) (362). Toutefois, les concentrations en surfactifs de ces essais de biodégradation (20 mg/l) sont très supérieures à celles que l'on trouve ordinairement dans les eaux d'égouts et fluviales.

II - Méthodes chimiques

=====

A cause du manque de sensibilité des méthodes de dosage physiques, nous avons essayé des méthodes de dosage purement chimiques dont le terme final est la mesure spectrophotométrique de l'intensité de la coloration.

Pour le dosage des surfactifs non-ioniques polyoxyéthylénés, nous avons employé deux méthodes : l'une que nous avons mise au point et qui utilise la fonction alcool primaire terminale de la chaîne oxyéthylénée, l'autre qui est basée sur la formation d'un complexe : dérivé oxyéthyléné - cobaltothiocyanate d'ammonium (139) et que nous avons vérifiée et adaptée à nos essais.

Devant l'augmentation sensible du tonnage des poudres à laver commerciales depuis 1960, il nous a paru intéressant de comparer les résultats des dosages de surfactifs anioniques obtenus par GIRAUD en 1958 à ceux que nous avons effectués en 1965-66. Nous avons adopté, sans aucune modification, la méthode de LONGWELL et MANIECE (215) légèrement modifiée par GIRAUD (127).

A - Dosage des surfactifs non-ioniques polyoxyéthylénés

1) Méthode par estérification et diazotation

La méthode, proposée par notre Maître, Monsieur le Professeur CHAMBON, utilise la particularité qu'a la molécule d'alkylphénol oxyéthylénée surfactive ou la molécule de P.E.G. de présenter une fonction alcool pri-

maire libre terminale sur la chaîne oxyéthylénée, qu'à notre connaissance aucun auteur n'a utilisée en vue du dosage.

Principe

L'estérification de la fonction alcool primaire par le chlorure d'acide paranitrobenzoïque selon le protocole opératoire de SCHOTTEN et BAUMANN (300) fournit un dérivé nitré qu'une réduction transforme en dérivé aminé. Ce dérivé donne un sel azoïque coloré, par une réaction de diazotation, puis par copulation avec le réactif de Fourneau selon la technique décrite par AVERELL et MORRIS (19). La solution colorée en bleu-violet est spectrophotométrée à 550 mμ.

Réactifs

- . Dichloroéthane lavé à l'eau distillée puis filtré sur coton séché à l'étuve à 37° C.
- . Acide chlorhydrique 5 N
- . Solution dichloréthanique de chlorure d'acide p. nitrobenzoïque

(chlorure d'acide p. nitrobenzoïque Eastman Kodak	25 mg
(Dichloréthane	60 ml
- . Poudre de zinc fine
- . Solution d'hydroxyde de sodium à 40 pour cent
- . Solution aqueuse de carbonate de sodium à 10 pour cent
- . Solution aqueuse de nitrite de sodium R.P. à 0,25 pour cent préparée extemporanément
- . Solution aqueuse de sulfamate d'ammonium à 2,5 pour cent
- . Solution aqueuse de chlorhydrate de N- α -naphtyl-N'-diéthylpropylène diamine à 1 pour cent (réactif de FOURNEAU)

Les deux dernières solutions sont à conserver à l'obscurité et à renouveler toutes les semaines.

Protocole opératoire

Notre technique de dosage se divise en quatre étapes :

- estérification
- lavage de l'ester formé
- réduction
- diazotation.

a) Estérification

Une prise d'essai contenant environ 5 mg de produits oxyéthylénés est dissoute dans 25 ml de dichloréthane. Cette solution est transvasée dans un ballon à bouchon émeri. Ajouter le volume calculé de la solution dichloréthanique du chlorure d'acide paranitrobenzoïque et mélanger. Ce volume est calculé de telle façon qu'à une molécule de surfactif non-ionique correspondent deux molécules de chlorure d'acide.

Ajouter de l'hydroxyde de soude en quantité telle qu'à une molécule de surfactif correspondent sept molécules d'hydroxyde de sodium.

Le ballon est fermé, puis placé sur une machine à agiter que l'on fait marcher pendant 40 minutes.

b) Lavages

L'excès de chlorure d'acide et le paranitrobenzoate de sodium formé sont éliminés par lavage qui constitue une opération capitale, longue et délicate.

A la solution dichloréthanique contenant l'ester nitré, ajouter 50 ml d'eau. Agiter 10 minutes. Pour casser l'émulsion, il est nécessaire d'opérer une centrifugation à 5000 t/mn, pendant 5 minutes. Une fine pellicule se forme entre les deux phases.

La phase supérieure alcaline est éliminée par aspiration. La phase inférieure dichloréthanique est transvasée dans un ballon. Ajouter 5 ml de la solution d'hydroxyde de sodium qui permet la transformation du chlorure d'acide susceptible de rester en p. nitrobenzoate de sodium soluble dans l'eau. Agiter 10 minutes, puis laver avec 50 ml d'eau distillée. Centrifuger et éliminer la phase supérieure aqueuse.

Recommencer l'opération avec 50 ml de solution de carbonate de sodium, puis 50 ml d'eau, deux fois de suite. Centrifuger.

Après le dernier lavage à l'eau, le volume final est mesuré puis évaporé à sec sous vide au bain-marie. Le résidu est dissous dans 50 ml d'alcool à 95° pour établir la courbe d'étalonnage et dans 10 ml seulement pour les autres dosages.

c) Réduction

Des parties aliquotes de la solution alcoolique obtenue sont distribuées dans une série de béchers. Ajouter un volume d'alcool à 95° tel que chaque bécher contienne 20 ml d'alcool. Puis ajouter 10 ml d'eau.

Acidifier par 2 ml de HCl 5 N et verser 0,5 g de poudre de zinc.

Recouvrir les béchers d'un verre de montre et les porter à douce ébullition pendant 10 minutes en évitant l'inflammation des vapeurs d'alcool. Laisser refroidir.

d) Diazotation

Filtrer la solution alcoolique hydrogénée et la recueillir dans une série de flacons jaugés de 50 ml. Rincer les béchers avec des prises d'eau distillée de 5 ml de façon que le volume final alcoolique obtenu ne dépasse pas 40 ml environ.

Ajouter alors 2 ml de HCl, puis laver les bords du flacon jaugé avec 2 ml d'eau distillée. Placer les flacons jaugés dans un bain d'eau glacée. Attendre 5 à 10 minutes.

Ajouter successivement à intervalles de 10 minutes, à chaque ballon jaugé, les réactifs suivants :

- 1 ml de solution fraîche de nitrite de sodium
- 1 ml de sulfamate d'ammonium
- 1 ml de la solution diazotante.

Agiter et compléter à 50 ml avec de l'eau distillée.

c) Lecture de la densité optique

La lecture de l'absorption spectrophotométrique de la solution en bleu violacé, se fait une heure après la dernière addition de réactif à 550 mμ dans une cellule de quartz de 1 cm, par rapport à un témoin réalisé dans les mêmes conditions à partir d'une solution dichloréthanique.

Remarques

Nous avons rencontré de nombreuses difficultés, notamment dans le choix :

- du solvant
- des solutions de lavages
- du temps de diazotation.

a) Choix du solvant

Nous avons tout d'abord essayé le benzène desséché sur chlorure de calcium, mais les densités optiques obtenues étaient presque toujours les mêmes quelle que soit la quantité de surfactifs non-ioniques ou de P.E.G. en présence. Nous avons alors purifié le benzène selon le protocole suivant :

Agiter vigoureusement le benzène avec le 1/10^e de son volume de H₂SO₄ concentré. Renouveler jusqu'à ce que la solution acide reste incolore. Après la dernière décantation, agiter le solvant avec Na₂CO₃ anhydre. Filtrer et distiller, ce qui permet d'éliminer le thiophène.

Le benzène ainsi purifié n'a pas donné de meilleurs résultats.

Nous avons alors traité le benzène sec par 1 à 5 pour cent de AlCl_3 anhydre par distillation à reflux pendant 1/2 heure. Le benzène est distillé, lavé et séché. Mais les résultats furent toujours décevants.

Nous avons éliminé le chloroforme à cause de sa trop grande solubilité dans l'eau, ce qui aurait fait perdre une certaine quantité d'ester.

Finalement nous avons trouvé que le dichloréthane lavé et séché par filtration sur coton sec permettait un dosage reproductible et sensible.

b) Choix des solutions de lavage

Il fallait éliminer le chlorure d'acide en excès. Nous avons tout d'abord essayé un lavage avec deux fois 5 ml de solution d'hydroxyde de sodium. Mais nous avons constaté qu'il restait un peu de chlorure d'acide, la réaction de diazotation étant positive avec la dernière eau de lavage et le témoin.

Finalement nous avons opté pour un lavage long - utilisant deux solutions alcalines - mais efficace car jamais nous n'avons retrouvé d'ester paranitré ou d'azofque de l'acide para-aminobenzoïque dans la dernière eau de lavage.

c) Choix du temps de diazotation

AVERELL et MORRIS (13) affirment que la coloration est stable 4 heures. Nous avons vérifié la stabilité de cette coloration : des essais effectués avec le méthylglycol et le NP 6 OE montrent que l'intensité de la coloration atteignait un plateau 30 minutes après l'addition du réactif de Fourneau et que cette coloration était stable 3 heures.

Courbes d'étalonnage

A partir d'une prise d'essai voisine de 5,0 mg de composé oxyéthyléné, nous avons effectué différentes déterminations sur des volumes croissants de la solution alcoolique d'ester nitré. Les prises d'essai d'ester étaient de 1-2-3-5-8-10 ml, prélevées sur les 50 ml de la solution d'ester, et disposées dans une série de six béchers.

Après réduction et diazotation, l'intensité de la coloration bleue s'est révélée proportionnelle à la quantité de produit expertisé. Les valeurs de la moyenne des densités optiques de nos nombreux essais nous ont permis d'établir les courbes d'étalonnage pour chaque produit (Courbes n° I et II).

Résultats

Le tableau n° I donne les densités optiques des différents produits surfactifs et des P.E.G. testés. Le témoin des essais est du dichloréthane traité dans les mêmes conditions.

Sensibilité - Spécificité

Cette méthode est longue et d'application délicate. Néanmoins elle a l'avantage, sur les autres méthodes décrites dans la littérature et rarement utilisables en-dessous d'une concentration de 1 mg, de permettre d'apprécier avec une assez bonne précision des quantités de surfactifs ou d'émulsifiants non-ioniques en solution pure à partir de 50 microgrammes.

Cette sensibilité est en raison inverse du poids moléculaire. En effet, il est relativement difficile d'obtenir des résultats valables lorsque le poids moléculaire du corps dépasse 500. Le dosage des composés tels que le NP 4 OE, le NP 6 OE et même le NP 9 OE peut être effectué dans de bonnes conditions.

Mais la spécificité de cette méthode n'est pas satisfaisante. En effet, toute fonction alcool ou phénol présente dans une solution contenant le surfactif est immédiatement estérifiée, puis l'ester est réduit et diazoté, ce qui entraîne des erreurs considérables.

Il nous a donc paru nécessaire de mener en parallèle une autre méthode de dosage qui paraît être plus spécifique mais peut-être moins sensible.

N. B. Nous avons préparé dans les mêmes conditions les esters dinitrobenzoïques des alkylphénols polyoxyéthylénés et des P.E.G. Le réactif estérifiant que nous avons utilisé est le chlorure de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque Eastman Organic Chemicals. Ces dérivés dinitrés sont gardés tels quels ou sont réduits par le mélange HCl - zinc dont les proportions sont doublées par rapport à celles utilisées précédemment.

Ces esters diaminés sont destinés à la chromatographie.

TABLEAU n°I

DENSITES OPTIQUES

Surfactifs	Quantité de dérivés polyoxyéthylénés contenus dans la prise d'essai (en μ g)				
	50	100	150	250	400
Méthylglycol	0,075	0,15	0,22	0,38	0,60
NP 4 OE	0,032	0,065	0,10	0,155	0,25
NP 6 OE	0,028	0,060	0,090	0,150	0,24
NP 9 OE	0,01	0,020	0,030	0,042	0,075
NP 20 OE	0,010	0,015	0,020	0,035	0,065
NP 30 OE		0,015	0,018	0,028	0,042
DP 12 OE	0,011	0,021	0,032	0,040	0,072
OP 9 OE	0,008	0,018	0,025	0,040	0,08
Oléate 300	0,015	0,022	0,035	0,055	0,090
Stéarate 300	0,017	0,024	0,035	0,054	0,092
Oléate 1540		0,01	0,015	0,022	0,040
Emulsifiants					
P.E.G. 200	0,030	0,060	0,088	0,155	0,15
P.E.G. 600	0,022	0,045	0,068	0,115	0,185
P.E.G. 1000	0,018	0,038	0,052	0,082	0,130
P.E.G. 4000	0,005	0,010	0,018	0,025	0,040
P.E.G. 6000		0,010	0,015	0,010	0,030

COURBE N°1

Courbe d'étalonnage des alkylphénols oxyéthylénés

Spectrophotomètre à 550 mμ de l'azoloque

Méthylglycol
NP 4 OE
NP 6 OE
NP 9 OE
NP 20 OE
NP 30 OE
OP 9 OE
OP 12 OE

A

B

C

D

E

F

G

H

I

B

C

G

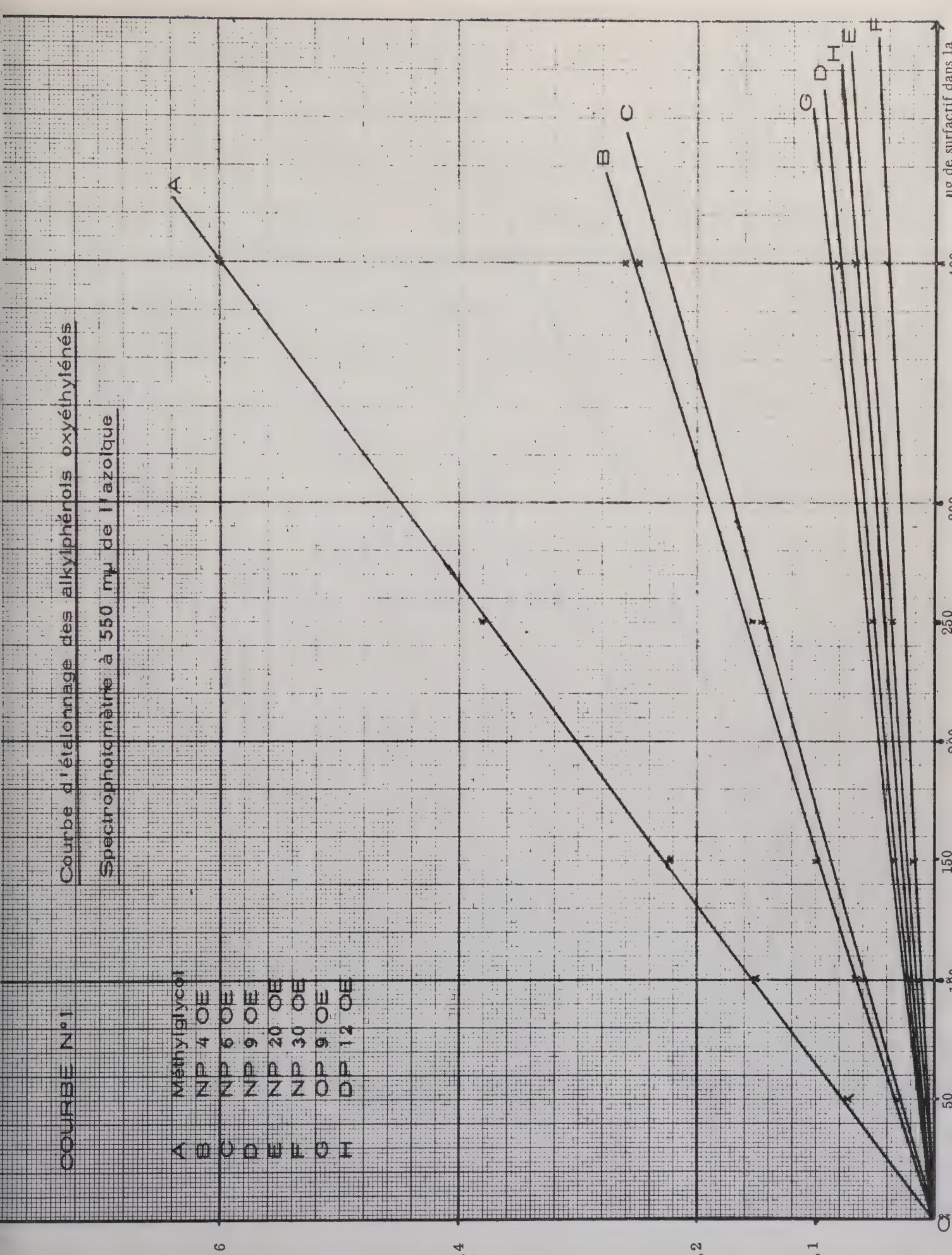
D

H

E

F

no de surfactif dans la



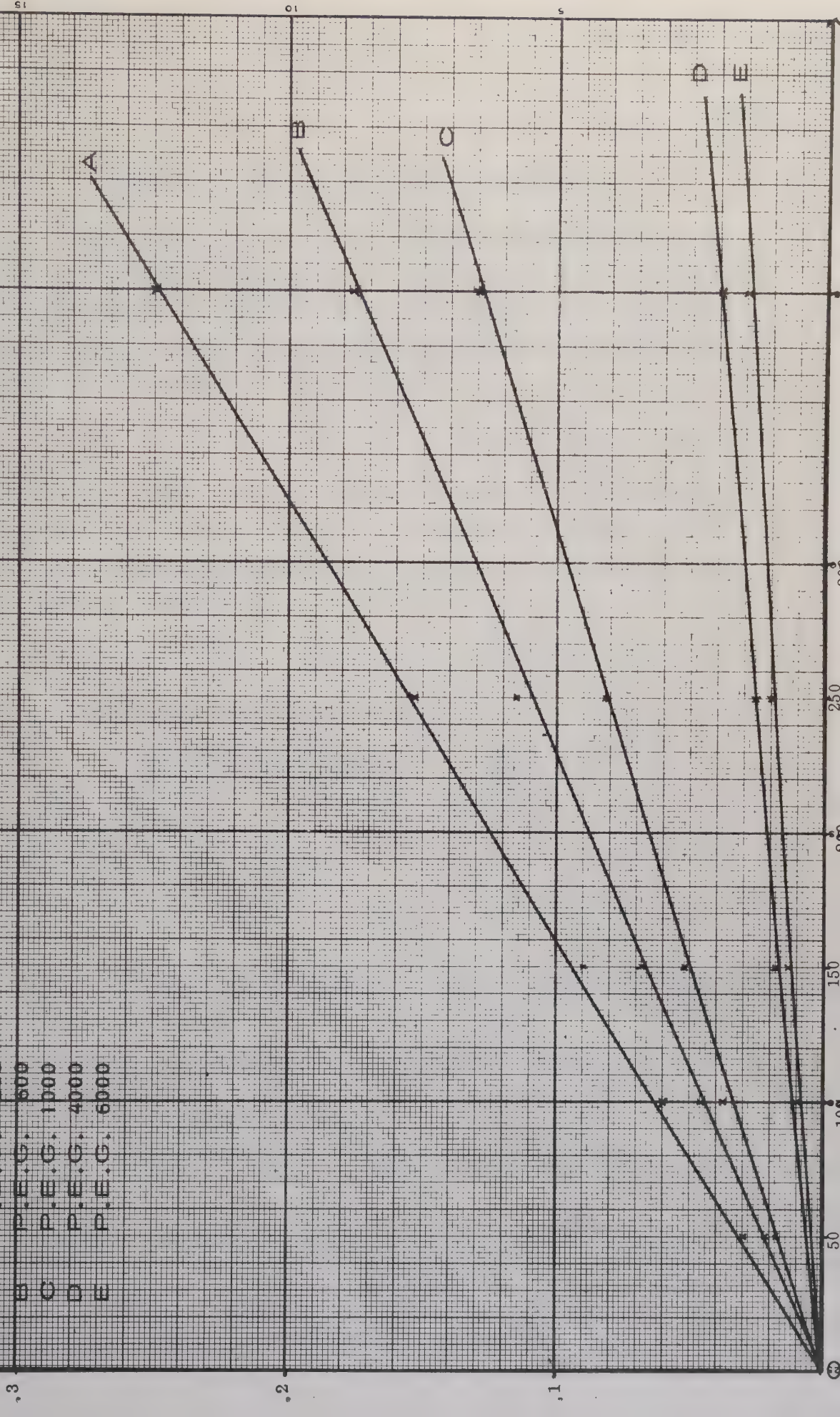
COURBE N°II

A P.E.G. 200
 B P.E.G. 500
 C P.E.G. 1000
 D P.E.G. 4000
 E P.E.G. 6000

Courbe d'étalonnage des P.E.G.

Lecture de l'absorption de l'azote à 550 mμ

Spectrophotomètre JOBIN-YVON



Courbes de référence

Nous avons établi les courbes de référence des surfactifs non-ioniques du type alkylphénol oxyéthyléné à partir d'une solution-mère contenant 500 mg de produit dissous dans 1 litre d'eau. Des prises d'essai de 1-2-3-4-5-10 ml de cette solution sont complétées à 100 ml avec de l'eau distillée, si bien que chaque solution contient respectivement 5-10-15-20-25-50 $\mu\text{g/ml}$.

Le tableau n°II, récapitulant la moyenne des densités optiques lues, permet de tracer les courbes d'étalonnage des surfactifs non-ioniques oxyéthylénés suivants : NP 4 OE, NP 6 OE, NP 9 OE, NP 20 OE. OP 9 OE, DP 12 OE . (Courbe n° III).

Remarque : les P.E.G. possèdent les atomes d'oxygène de la liaison éther et pourraient former le cation oxonium avec l'ion ammonium tandis que l'anion cobaltothiocyanate permet la précipitation du composé oxonium. En fait, le mode opératoire de cette méthode de dosage ne permet pas le dosage des P.E.G., la solution sursaturée en chlorure de sodium relargue les alkylphénols qui forment ainsi le complexe.

Nous avons vérifié si les solutions de P.E.G. 1000 à différentes concentrations (10 ppm, 20 ppm, 30 ppm), traitées selon le protocole opératoire décrit précédemment, permettait le tracé d'une courbe d'étalonnage. En fait, aux trois concentrations testées, l'absorption est nulle. Donc ce protocole ne permet pas de doser les P.E.G.

Sensibilité - Spécificité

La sensibilité de cette méthode n'augmente pas avec le nombre d'unités d'oxyde d'éthylène. Les composés à degré d'oxyéthylénation compris entre 4 et 9 sont facilement dosables, bien qu'à partir de 9 l'absorption devienne très faible.

Nous avons rencontré de grandes difficultés lors de l'établissement de la courbe d'étalonnage du DP 12 OE et du NP 20 OE, corps pour lesquels les densités optiques sont extrêmement faibles.

TABLEAU n° I I

1 ml de solution contient	NP 4 OE	NP 6 OE	NP 9 OE	OP 9 OE	DP 12 OE	NP 20 OE
0 µg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5 µg	0,055	0,045	0,010	0,010	0,000	0,002
10 µg	0,105	0,090	0,022	0,023	0,005	0,005
15 µg	0,160	0,130	0,030	0,028	0,010	
20 µg	0,220	0,180	0,040	0,040	0,015	0,012
25 µg	0,270	0,225	0,050	0,048	0,017	
50 µg	0,550	0,430	0,105	0,100	0,033	0,035
75 µg	0,750	0,650	0,145	0,150	0,070	0,047
100 µg		0,750	0,190	0,195	0,105	0,075

Courbe d'étalonnage effectuée par la méthode au cobaltothiocyanate
d'ammonium

- Densités optiques -

GREFF et Coll. (139) expliquent ce phénomène par la grande différence de solubilité entre les dérivés des alkylphénols testés : en effet, ces auteurs déterminèrent le pourcentage de produit extrait par le benzène : 90% d'alkylphénol à 6 unités d'oxyde d'éthylène sont extraits par ce solvant contre 80% d'alkylphénol à 10 unités d'oxyde d'éthylène.

Pour les composés faiblement oxyéthylénés (4 et 6 OE) la limite inférieure de sensibilité de cette méthode, que nous avons pu déterminer, est de 1 $\mu\text{g/ml}$, alors que pour les alkylphénols à degré d'oxyéthylénation supérieur à 9, cette limite inférieure monte jusqu'à pratiquement 5 $\mu\text{g/ml}$: les auteurs affirment que leur méthode permet de détecter la présence de 0,1 ppm de nonylphénol.

La limite supérieure de sensibilité que nous avons déterminée, c'est-à-dire la concentration pour laquelle la relation linéaire existant entre l'absorption et la concentration cesse, est supérieure à 75 $\mu\text{g/ml}$ pour les corps faiblement oxyéthylénés alors qu'elle dépasse 100 $\mu\text{g/ml}$ pour les composés à 9 OE ou davantage. Mais les résultats sont difficilement reproductibles.

La sensibilité de cette méthode est variable selon le degré d'oxyéthylénation. Si ce dernier est faible, la sensibilité est comprise entre 1 $\mu\text{g/ml}$ et 75 $\mu\text{g/ml}$; s'il est élevé, la sensibilité est comprise entre 5 $\mu\text{g/ml}$ et 100 $\mu\text{g/ml}$.

Nous avons vérifié la spécificité de cette méthode et notamment nous avons étudié l'influence des surfactifs anioniques sur le dosage des surfactifs non-ioniques comme l'ont fait les auteurs de cette méthode, puis nous avons démontré que le formol et les sels de Ca^{++} n'avaient aucune action sur le dosage.

La solution témoin est une solution contenant 20 ppm de NP 6 OE. Les solutions-tests sont des solutions de lauryl-sulfate, d'alkylbenzène-sulfonate (Dobane sulfonate J.N.) à différentes concentrations, de formaldéhyde, qui sera utilisée lors de nos dosages des surfactifs non-ioniques contenus dans les eaux d'égouts pour inhiber toute biodégradation, et enfin de chlorure de Ca^{++} .

Le tableau n°III rassemble les résultats que nous avons obtenus.

Courbe d'étalonnage des alkyphénols oxyéthylénés

Lecture de l'absorption du complexe cobalthiocyanate - surfactif à 320 mμ

Spectrophotomètre JOBIN-YVON

COURBE N° III

A	NP 4 OE
B	NP 6 OE
C	NP 9 OE
D	OP 9 OE
E	DP 12 OE
F	NP 20 OE

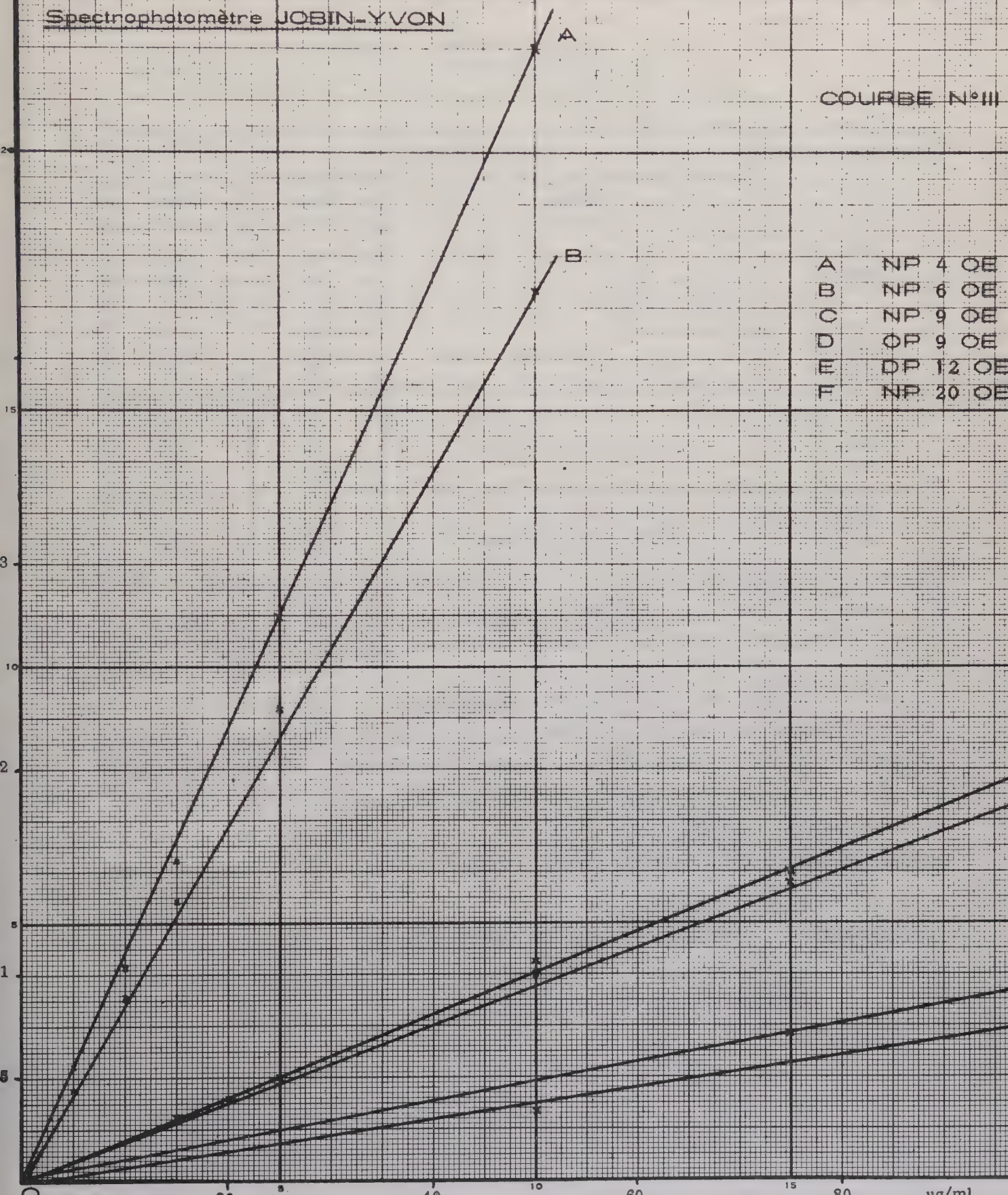


TABLEAU n° III

NP 6 OE ppm	Substance - test		densité optique lue
	ppm	type	
20 20	0 0		0,180 0,180
0 20 20	20 10 20	Lauryl-sulfate	0,005 0,205 0,210
0 20 20	20 10 20	Alkylbenzène-sulfonate	0,030 0,205 0,215
0 20	≈ 2000 ≈ 2000	Formaldéhyde (2 ml/l)	0,000 0,175
0	1000	Chlorure de calcium	0,000

Les résultats montrent que le formaldéhyde et les ions Ca^{++} n'ont aucune influence sur la formation du complexe. Par contre, les surfactifs anioniques tels que le Lauryl-sulfate et surtout ceux du type alkylbenzène-sulfonate interfèrent lors des dosages de surfactifs non-ioniques par cette méthode. Il est à remarquer que le complexe se formant avec l'oxygène des oxydes d'éthylène, les surfactifs anioniques du type alkylphénol oxyéthyléné sulfaté, sont aussi dosés par cette méthode.

Cependant, malgré ses imperfections, cette méthode est adoptée par de nombreux laboratoires qui l'utilisent pour les dosages de routine lors du contrôle de la pollution des eaux ou lors des essais de biodégradabilité.

B - Dosage des surfactifs anioniques . Lauryl-sulfate et Dobane sulfonate de sodium

Pour ce dosage nous avons utilisé la méthode que GIRAUD (127) mit au point au laboratoire et qui est dérivée de celle de LONGWELL et MANIECE (215).

Principe

Le complexe formé, en solution alcaline tamponnée, entre le bleu de méthylène et le détergent anionique sulfoné ou sulfaté, est extrait par le chloroforme. L'absorption de cette solution chloroformique préalablement lavée dans une solution acide de bleu de méthylène est déterminée au spectrophotomètre à 655 m μ .

Réactifs

Solution tampon pH 10

(Phosphate disodique anhydre	10 g
(Eau distillée	500 ml
(Hydroxyde de sodium	qsp pH 10
(Eau distillée	qsp 1000 ml

Solution de bleu de méthylène

(Bleu de méthylène officinal	0,35 g
(Eau distillée	qsp 1000 ml

Acide sulfurique concentré dilué au 1/5 $\bar{e}$ (v/v)

Chloroforme pur fraîchement distillé (point d'ébullition 61°C)
et lavé à l'eau distillée.

Technique

- Dans une ampoule à décantation de 250 ml, verser une prise d'essai de 100 ml d'eau à analyser contenant entre 5 et 50 μ g de détergents anioniques; si l'eau est très polluée, en prélever seulement 10 ml et compléter à 100 ml.

- Ajouter successivement :

- 10 ml de solution tampon phosphaté pH 10
- 5 ml de solution de bleu de méthylène
- 15 ml de chloroforme.

- Mélanger et agiter par renversements successifs de l'ampoule environ 200 fois. Après repos, verser la couche chloroformique dans une deuxième ampoule à decanter de 250 ml contenant déjà :

100 ml d'eau distillée

5 ml de solution de bleu de méthylène

0,5 ml d'acide sulfurique au 1/5

Mélanger et agiter par renversements successifs environ 100 fois.

Après repos, verser la couche chloroformique dans un ballon jaugé de 25 ml en la faisant passer à travers un papier filtre préalablement imbibé de chloroforme.

- Reprendre deux fois de suite l'épuisement de la première ampoule avec 5 ml de chloroforme, puis laver ce chloroforme dans la solution acide de bleu de méthylène. Réunir les extraits chloroformiques.

- Compléter ces extraits chloroformiques à 25 ml avec du chloroforme pur et mesurer l'absorption de l'extrait chloroformique au spectrophotomètre à 655 mμ par rapport à un témoin constitué par de l'eau distillée.

Courbes d'étalonnage

Nous avons construit les courbes d'étalonnage de deux détergents anioniques très utilisés : le Dobane sulfonate de Sodium ⁽¹⁾ et le Lauryl-sulfate ⁽²⁾ (Courbe n°IV). A partir de ces deux produits, nous avons réalisé une solution au 1/200 000^e dans l'eau distillée de telle sorte que 1 ml de cette solution contienne 5 μg. A partir de prises d'essai successives contenant respectivement 5-10-20-30-40 μg, nous avons déterminé l'absorption spectrophotométrique à 655 mμ de l'extrait chloroformique obtenu après avoir soumis ces prises d'essai au protocole opératoire précédemment décrit, le témoin étant de l'eau distillée.

Le tableau n°IV donne la moyenne des valeurs des densités optiques que nous avons lues.

TABEAU n° IV

Densités optiques

Prise d'essai contenant : ug	Lauryl-sulfate : D. O.	Dobane : D. O.
0	0,017	0,017
5	0,065	0,050
10	0,100	0,085
20	0,180	0,150
30	0,270	0,205
40	0,355	0,280

(1) - fourni par "Chimio-technic", rue de l'Industrie - (69) Vénissieux

(2) - fourni par les Etablissements TOUZART et MATIGNON, 3, rue Amyot - Paris (Vè)
que nous remercions vivement.

Courbe d'étalonnage des surfactifs anioniques

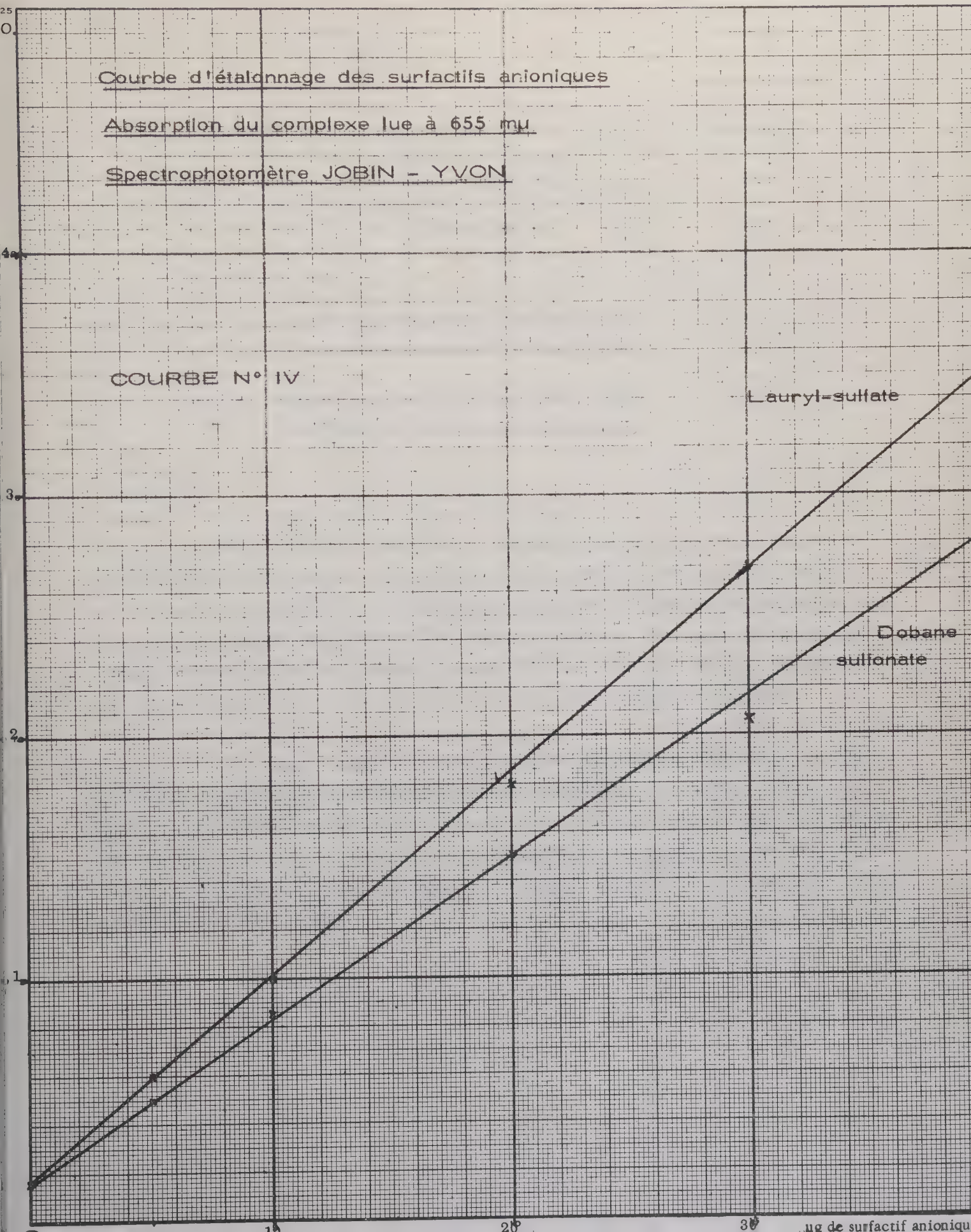
Absorption du complexe lue à 655 mμ

Spectrophotomètre JOBIN - YVON

COURBE N° IV

Lauryl-sulfate

Dobane
sulfonate



CHAPITRE DEUXIEME

IDENTIFICATION ET SEPARATION

DES COMPOSES POLYOXYETHYLENES

Dans ce chapitre consacré à l'identification et à la séparation des composés polyoxyéthylénés, nous vérifierons les réactions d'identification décrites dans la littérature et étudierons spécialement la réaction métachromatique des surfactifs polyoxyéthylénés avec certains colorants. Puis nous décrirons une méthode d'extraction des composés oxyéthylénés en solution aqueuse, méthode que nous avons mise au point et qui fut utilisée durant tous nos travaux.

Enfin, nous exposerons deux méthodes de séparation qui nous donnèrent d'excellents résultats : la technique chromatographique sur couches minces appliquée soit à un mélange de surfactifs de différents types ioniques, soit aux composés non-ioniques, et la technique électrophorétique qui permet, d'une part de séparer les différents groupes ioniques de surfactifs, d'autre part de confirmer l'hypothèse de WURZSCHMITT.

REACTIONS D'IDENTIFICATION DES SURFACTIFS ET EMULSIFIANTS POLYOXYETHYLENES

La nécessité absolue d'identifier les produits entrant dans la composition de différentes spécialités pharmaceutiques a conduit de nombreux auteurs à rechercher des réactions d'identification simples et rapides. Les surfactifs et émulsifiants non-ioniques polyoxyéthylénés, très utilisés dans les industries pharmaceutiques et cosmétologiques, furent particulièrement étudiés.

Nous avons vérifié quelques réactions d'identification que différents auteurs ont mis au point et qu'ils citent comme spécifiques des surfactifs oxyéthylénés (point de trouble, réactions de solubilisation des colorants, réactions de précipitation par différents réactifs, réactions colorées) et nous avons étudié ces surfactifs en tant que substances métachromatiques en nous aidant des travaux effectués dans ce laboratoire par PUECH.

I - "POINT DE TROUBLE " ("Cloud Point")

=====

Nous avons réalisé des solutions aqueuses à 0,5 pour cent des différents alkylphénols oxyéthylénés dont nous disposions. Ces solutions sont versées dans des tubes à essai où se trouve un thermomètre gradué de 0° à 100°C. Le tube est chauffé lentement sur une petite flamme.

Ces solutions se troublent au-dessus d'une température propre à chacune d'elles, puis, en refroidissant, le trouble disparaît. Au moment de la disparition du trouble, lire la température.

Le tableau suivant permet de comparer les températures du point de trouble que nous avons trouvées au cours de nos essais (colonne 1) à celles que la Société "Union Carbide" nous a communiquées (colonne 2) (356).

Composés	1	2
NP 9 OE	53 - 55	51 - 56
NP 20 OE	99	98
NP 30 OE	-	>100
OP 9 OE	52	52
DP 12 OE	61	60

II - REACTIONS DE "SOLUBILISATION"

=====

Nous avons vérifié l'action solubilisante du NP 9 OE en solution aqueuse vis-à-vis d'un colorant insoluble dans l'eau, le Soudan III.

Mode opératoire

Dans quatre tubes à essai contenant chacun 30 mg de Soudan III ,
ajouter :

tube n°1	10 ml d'eau distillée
tube n°2	10 ml de solution aqueuse de NP 9 OE à 1 pour cent
tube n°3	10 ml d'eau distillée + 1 ml de Cl_2Ba à 10 pour cent
tube n°4	10 ml de solution aqueuse de NP 9 OE à 1 pour cent + 1 ml de Ba Cl_2 à 10 pour cent

Agiter et laisser reposer.

Après une heure, seul le contenu du tube n°4 est coloré en rouge brunâtre.

Après quatre heures de contact, les tubes n°2 et 4 sont colorés, le n°2 beaucoup plus faiblement. Par contre les tubes n° 1 et n° 3 présentent un précipité de colorant ou quelques amas de colorant à la surface de l'eau.

Des essais effectués dans les mêmes conditions avec les surfactifs anioniques (Dobane sulfonate de sodium et Lauryl-sulfate) se révèlent positifs.

III - REACTIONS DE PRECIPITATION

=====

Parmi les nombreuses réactions de précipitation décrites dans la littérature, nous en avons choisi quelques-unes parmi les plus caractéristiques pour les contrôler.

a) Réactions avec les hétéroacides

- 2 ml d'acide phosphotungstique en solution à 1 pour cent dans HCl 0,5 N ajoutés à une solution aqueuse de NP 9 OE ne provoquent aucun précipité. Mais l'addition de 1 ml de HCl 5 N et de 2 ml d'une solution de Ba Cl_2 à 10 pour cent, fait apparaître un précipité blanc floconneux qui augmente en fonction du temps.

Le précipité recueilli est soluble dans l'ammoniaque et l'hydroxyde de sodium.

- l'acide phosphomolybdique en solution aqueuse à 10 pour cent ne précipite pas les alkylphénols oxyéthylénés et les P.E.G. L'addition de 1 ml de HCl 5 N et de 2 ml de BaCl_2 à 10 pour cent provoque la formation d'un précipité blanc important qui, peu à peu, devient jaunâtre.

b) Réactions avec l'iode

Le réactif utilisé est le réactif iodo-ioduré :

Iode	12,7 g
Iodure de potassium	25 g
Eau distillée	qsp 1 l

Les solutions de surfactifs non-ioniques testés sont à 10 pour cent.

. 1 goutte de solution de NP 6 OE ajoutée à 10 ml du réactif iodo-ioduré provoque la formation d'un précipité blanc jaunâtre.

. 7 gouttes de solution NP 20 OE sont nécessaires pour voir apparaître un trouble brunâtre.

Cette méthode, décrite par WURZSCHMITT et que nous avons vérifiée permet de séparer, en principe, rapidement les surfactifs à indice d'oxyéthylation inférieur ou supérieur à 10. En fait, les essais effectués avec le NP 9 OE ne furent pas très concluants.

c) Réaction avec le "phénol aqueux"

Le phénol aqueux précipite les alkylphénols oxyéthylénés. Les solutions aqueuses de P.E.G. et de Dobane sulfonate de sodium restent limpides après addition de phénol aqueux.

d) Réaction avec le réactif de Dragendorff et dérivés

Le réactif classique de Dragendorff à base d'iodobismuthite de potassium, a été modifié par MUNIER et MACHEBOEUF (236) dans le but d'obtenir une plus grande sensibilité. Plus récemment, BURGER (61) utilise une variante du réactif initial de Dragendorff, ayant la composition suivante :

Solution A : 1,7 g de sous-nitrate de Bismuth ($\text{BiO NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sont dissous après chauffage dans 20 ml d'acide acétique et 80 ml d'eau distillée.

Solution B : 40 g de Iodure de potassium sont dissous dans 100 ml d'eau distillée.

Les solutions A et B sont mélangées. On y rajoute 200 ml d'acide acétique et on complète à 1 litre avec de l'eau distillée.

Au moment de l'emploi, on ajoute à deux parties de ce réactif une partie d'une solution de Ba Cl_2 à 20 pour cent.

Enfin, PATTERSON et Coll. (262) apportent une modification dans la préparation du réactif, les quantités de chacun des produits utilisés restant les mêmes. Le sous-nitrate de bismuth est mis en suspension dans la totalité de l'acide acétique et mélangé immédiatement à la solution d'iodure de potassium. On évite ainsi le chauffage. De plus, l'adjonction au réactif de BURGER d'acide phosphorique (1/5 p) et d'éthanol (2 p) permet d'obtenir une meilleure conservation de la coloration.

Nous avons utilisé pour la révélation chromatographique des produits non-ioniques le Réactif de BURGER.

IV - REACTION COLOREE

=====

Nous avons effectué la réaction décrite par WURZSCHMITT (391) utilisant l'aldéhyde salicylique.

Réactifs :

- Aldéhyde salicylique en solution méthanolique à 10 pour cent
- H_2SO_4 concentré
- mélange eau-Méthanol (10 v - 90 v)

Dans une fiole d'Erlenmeyer, verser 2 ml de solution méthanolique de surfactif oxyéthyléné à 10 pour cent, 10 ml de solution aqueuse à 90 pour cent de méthanol et 1 ml de solution d'aldéhyde salicylique. Puis ajouter prudemment 9 ml de H_2SO_4 en évitant l'ébullition. - Agiter.

Une coloration violette apparaît lorsque le surfactif testé est un alkylphénol. Les esters oxyéthylénés des acides gras donnent une coloration jaune sombre, puis vert pâle.

V - PHENOMENE DE METACHROMASIE

=====

Les travaux effectués par PUECH (267) sous la direction de notre Maître, Monsieur le Professeur CHAMBON, apportèrent quelques éclaircissements sur le phénomène de métachromasie qu'Ehrlich définit de la façon suivante :

" Une substance est métachromatique lorsqu'elle a la propriété de se colorer en une nuance différente de celle du colorant chimiquement défini et utilisé ".

PUECH étudia la réaction du bleu de toluidine vis-à-vis d'un certain nombre de substances métachromatiques. Les surfactifs anioniques, notamment, présentent la particularité de faire virer la solution aqueuse bleue de bleu de toluidine au rouge. Nous avons effectué des essais avec les différents surfactifs non-ioniques et anioniques dont nous disposions, et avons cherché d'autres colorants avec lesquels la présence de surfactifs de ce groupe était susceptible de provoquer ce phénomène.

a) Mode opératoire

Sur une bande de papier filtre, nous déposons 1 goutte de solution aqueuse de surfactif à 1 pour cent. Après séchage, nous pulvérisons sur la bande une solution aqueuse à 0,25 pour mille de colorant.

b) Résultats

L'examen immédiat des taches de surfactifs et des phénomènes particuliers se produisant autour de ces taches montre que deux réactions peuvent simultanément se produire.

- Phénomène de métachromasie :

La présence de surfactif provoque un changement de coloration de certains colorants : la tache présente une couleur plus ou moins différente de celle de la solution du colorant.

- Phénomène de tensio-activité :

Après pulvérisation de la solution colorée, une auréole blanche, couleur du papier, se forme autour du dépôt de surfactif : le colorant est, pour ainsi dire, repoussé radialement à sa périphérie plus ou moins également, si bien que l'auréole formée présente certaines échancrures.

Le tableau n°V résume les essais comparatifs que nous avons effectués avec les différents types de surfactifs.

c) Conclusions

Ces quelques essais de métachromasie nous permirent de vérifier que les surfactifs du type anionique étaient des substances métachromatiques vis-à-vis du bleu de toluidine et de constater que les tensio-actifs non-ioniques ne présentaient aucune propriété métachromatique : cependant un léger changement de coloration se produit avec le violet de gentiane, mais ce changement est beaucoup moins net car la coloration bleue sur fond violet est assez difficile à percevoir.

Les phénomènes particuliers que nous avons pu observer peuvent être expliqués de la façon suivante :

- phénomène de métachromasie :

PUECH explique le virage métachromatique de la façon suivante : le cation du colorant, par exemple le bleu de toluidine, lorsqu'il est dissocié et en solution aqueuse est bleu. Lorsqu'il est insolubilisé ou non dissocié, il est rouge. Le virage métachromatique est dû à la formation d'un sel insoluble

TABLEAU n° V

Colorants en solution aqueuse	Couleur du fond	Surfactifs anioniques			Surfactifs non-ioniques		
		Lauryl-sulf.	Dobane J. N.	T. P. B. S.	NP 9 OE	DP 12 OE	P. E. G. 1500
Bleu de Toluidine	bleu	tache bleue auréole rose	tache bleue auréole rose	tache bleue auréole rose	coloration uniforme	coloration uniforme	coloration uniforme
Bleu de méthylène	bleu	tache bleue	coloration uniforme	coloration uniforme	bleu laiteux	bleu laiteux	"
Vert Diamant G	vert pâle	tache blanche	tache blanche	tache blanche	tache verte auréole blanche	tache verte auréole blanche	"
Jaune métaniline	jaune	coloration uniforme	coloration uniforme	coloration uniforme	tache blanche	tache blanche	"
Vert de méthyle	vert pâle	tache verte auréole blanche	"	"	tache blanche	tache blanche	"
Violet de gentiane	violet	tache blanche	tache blanche	"	tache bleue	tache bleue	"
Cobalthiofocyanate	rose	coloration uniforme	coloration uniforme	"	tache bleue intense	tache bleue intense	tache bleue

REACTIONS METACHROMATIQUES

rouge isolé par centrifugation et de composition suivante : surfactif chromatique (anionique pour le bleu de toluidine, non-ionique oxyéthyléné pour le violet de gentiane) + un cation colorant.

- phénomène de tensio-activité :

La tache de surfactif ne se colore pas lorsqu'on pulvérise le colorant: les propriétés tensio-actives du surfactif se manifestent par une sorte de rejet de la solution colorée à la périphérie de la tache surfactive : l'auréole est irrégulière à cause de l'orientation des fibres du papier qui sont plus ou moins imprégnées de surfactif. Cette auréole n'est pas immédiate mais apparaît avec le temps.

- phénomène de complexation du surfactif par le colorant :

tel est le cas du surfactif anionique comme le lauryl-sulfate avec le bleu de méthylène. Trois cas sont à considérer :

. Le colorant est en quantité supérieure à la quantité nécessaire pour complexer le surfactif anionique : le surfactif étant entièrement complexé, il perd ses propriétés tensio-actives, aussi n'y aura-t-il pas d'auréole.

. Le colorant pulvérisé est en quantité inférieure à celle nécessaire pour complexer tout le surfactif non métachromatique. Une tache de la même couleur que le colorant pulvérisé apparaît au centre et est entourée par une auréole.

. Le colorant pulvérisé n'a aucune affinité pour le surfactif : seules les propriétés tensio-actives se manifestent.

Remarque : les P.E.G. n'étant pas tensio-actifs ne provoquent pas la formation d'une auréole, mais ont les réactions métachromatiques des alkyl-phénols oxyéthylénés vis-à-vis des mêmes colorants.

VI - CONCLUSIONS

=====

Les quelques réactions d'identification des surfactifs oxyéthylénés alkylphénoliques et des P.E.G., que nous avons choisies dans la littérature pour leur simplicité et leur rapidité, nous donnèrent entière satisfaction. La meilleure

sensibilité que nous ayons obtenue fut celle de la réaction métachromatique qui permet de différencier, en utilisant seulement deux colorants (bleu de toluidine, violet de gentiane), les surfactifs anioniques des surfactifs non-ioniques à des concentrations très faibles (10 μ g).

EXTRACTION et CONCENTRATION

Les substances tensio-actives se trouvent en concentration très faible dans les effluents urbains et surtout dans les eaux des cours d'eau. Malgré la relative sensibilité des méthodes de dosage que nous avons employées, celles-ci n'étaient pas assez sensibles pour une évaluation quantitative de ces produits.

Une étape préliminaire de concentration s'est révélée d'une nécessité absolue lors des dosages des surfactifs dans les eaux fluviales.

Parmi les méthodes de concentration relatées dans la littérature, une des plus simples et des plus rapides, est celle consistant à adsorber les composés surfactifs sur une substance, généralement le charbon activé (117) (316). Nous avons fait des essais avec ce corps et d'autres substances dites adsorbantes. Nous avons déterminé des pourcentages d'adsorption de chacune d'elles vis-à-vis des surfactifs anioniques, non-ioniques et des P.E.G. en solution aqueuse à différentes concentrations.

A - CHOIX DE L'ADSORBANT

=====

Nous avons étudié l'élimination des détergents non-ioniques en solution par adsorption sur différents types de substances adsorbantes en utilisant deux protocoles opératoires différents.

1 - Filtration de l'eau à travers la substance adsorbante

La solution de surfactifs ou de P.E.G. est filtrée à travers la substance adsorbante contenue dans une allonge en verre dont l'ouverture inférieure, bouchée au moyen d'un tampon de coton lavé à l'eau, se termine par une efflure à laquelle un tuyau en caoutchouc est adapté. Une pince de Mohr fixée sur le tuyau permet de contrôler le débit.

Notre projet était de filtrer plusieurs fois l'eau à travers la substance testée, jusqu'à élimination complète des surfactifs. En fait les difficultés apparurent dès le passage des premiers millilitres de la solution : un tassement de la substance s'opposa à toute filtration. L'utilisation du vide accentua parfois ce tassement.

Quelques adsorbants, cependant, laissèrent filtrer l'eau, mais à une vitesse très nettement inférieure à celle que nous nous étions fixée (3 ml/mn^{-1}). Nous avons donc abandonné cette méthode.

2 - Agitation de l'eau en présence de substances adsorbantes

Cette technique déjà utilisée par GIRAUD (127) pour l'extraction des surfactifs anioniques nous donna entière satisfaction, et fut celle que nous avons employée durant tous nos travaux.

Les substances adsorbantes étudiées furent diverses par leur nature.

- les charbons

- . charbon végétal Norit qui présente l'inconvénient d'être trop fin.
- . charbon activé en grains Prolabo. Après pulvérisation dans un mortier, seules les particules restant entre les tamis, dont le nombre de mailles est de 10 et 40 au cm, furent utilisées pour effectuer l'élimination par filtration.
- . charbon animal Prolabo.

- les terres dites adsorbantes et utilisées comme telles en d'autres domaines.

- . Floridine Earth natural B.D.H.
- . Bentonite Prolabo
- . Cellulose pour chromatographie sur colonne Whatman
- . Silice pour chromatographie en couches minces Merck.

- les amidons

- . Amidon de riz
- . Amidon de pomme de terre.

Technique

Dans une ampoule à décantation de 2 litres, ajouter un litre d'eau distillée contenant une quantité connue de surfactif (3 à 4 mg) et 3 g de la substance adsorbante. Après 10 minutes d'agitation manuelle, recueillir l'adsorbant sur un filtre Büchner adapté à une fiole à vide. Après séchage, la substance adsorbante sera transvasée dans une cartouche en papier filtre qui sera placée dans la nacelle d'un appareil de Kuma-Gawa. L'élution alcoolique de la substance se fera donc à la température d'ébullition de l'éthanol à 95° pendant une heure, en utilisant un volume d'alcool double de celui de la nacelle. L'éluat alcoolique est recueilli et au besoin filtré. Une partie aliquote sera évaporée et destinée au dosage colorimétrique par diazotation.

Une partie aliquote de l'eau recueillie dans la fiole à vide sera aussi évaporée. Le résidu est repris par le dichloréthane puis dosé par estérification. C'est une vérification du résultat précédent qui nous a permis de déterminer le temps d'élution nécessaire dans l'appareil de Kuma-Gawa.

Résultats

Les résultats obtenus après une seule adsorption furent peu satisfaisants. Nous les avons rassemblés dans le tableau n°VI.

Nous avons alors opéré une "extraction en cascades", c'est-à-dire que l'eau recueillie est de nouveau agitée en présence de 1,5 g de substance adsorbante. Cette seconde opération permet d'obtenir les pourcentages d'adsorption totaux résumés dans le tableau n°VII.

Alors que les dérivés non-ioniques oxyéthylénés à poids moléculaire élevé sont tous adsorbés et élués quantitativement, certains à poids moléculaire relativement faible ne sont adsorbés que partiellement. Aussi est-il nécessaire de pratiquer une troisième extraction de l'eau restante avec 1 g de substance, ce qui permet l'adsorption et l'élution de 100 pour cent du matériel non-ionique étudié qui est susceptible de se retrouver dans les eaux usées et les eaux de rivières. Un dosage effectué sur les eaux restantes est concluant : aucune trace de surfactif non-ionique n'a pu être décelée. Le tableau n°VIII donne les résultats.

TABLEAU n° VI

Substance adsorbante	C. Végétal	C. animal	Cellulose	Silice	Amidon de riz	Amidon de p. de t.	Bentonite	Floridine
NP 4 OE	35 %	50 %	15 %	10 %		42 %	25 %	30 %
NP 9 OE	40 %	60 %		12 %			30 %	34 %
NP 30 OE		85 %	35 %		55 %	50 %	40 %	
Stéarate 300		75 %				85 %		
Oléate 300		70 %						
P.E.G. 200		40 %						
P.E.G. 1000		80 %			40 %			
P.E.G. 6000		95 %						

POURCENTAGE de la 1ère ADSORPTION

TABLEAU n° VII

Substance adsorbante	C. végétal	C. Animal	Cellulose	Silice	Amidon de riz	Amidon de p. de t.	Bentonite	Floridine
NP 4 OE	55 %	85 %		25 %		56 %	40 %	45 %
NP 9 OE	70 %	95 %		40 %				60 %
NP 30 OE		100 %			85 %	80 %		
Stéarate 300		95 %				95 %		
Oléate 300		95 %						
P.E.G. 200		95 %						
P.E.G. 1000		100 %						
P.E.G. 8000		100 %						

POURCENTAGE de la 2ème ADSORPTION

TABLEAU n° VIII

Substance adsorbante	C. Végétal	C. Animal	Cellulose	Silice	Amidon de riz	Amidon de p. de t.	Bentonite	Floridine
NP 4 OE	90 %	100 %		75 %				
NP 9 OE	100 %	100 %		85 %				
NP 30 OE	100 %	100 %			100 %	98 %		
Stéarate 300		100 %						
Oléate 300		95 %						
P.E.G. 200	95 %	95 %						
P.E.G. 1000	100 %	100 %						
P.E.G. 6000	100 %	100 %						

POURCENTAGE de la 3ème ADSORPTION

DOSAGE DANS L'ELUAT ALCOOLIQUE

Reimarkues

Pour chaque dosage, il est nécessaire de faire un témoin, traité dans les mêmes conditions, car l'élution à l'alcool de la substance adsorbante favorise la solubilisation de certains composés chimiques, qui, par leur fonction alcool seront estérifiés, et après réduction, diazotés. La coloration peut être assez forte, au moins pour les charbons essayés. Afin de la faire baisser le charbon sera soumis au traitement suivant :

Dans un bécher de 500 ml mettre 100 g de charbon, puis de l'eau distillée en quantité telle que le niveau de l'eau dépasse largement celui du charbon. Maintenir 5 minutes l'ébullition qui sera nécessairement régularisée par l'addition de quelques billes de verre.

Le charbon est recueilli sur un filtre Büchner adapté à une fiole à vide, puis est traité par de l'alcool à 95° dans un appareil de distillation à reflux pendant 10 minutes. L'élimination de l'alcool se fera par filtration, toujours sur le filtre Büchner, et pour enlever toute trace alcoolique, cause d'interférences dans le dosage, il est nécessaire de laver abondamment le charbon à l'eau, d'éliminer l'eau par séchage dans une étuve où la température sera supérieure à la température d'ébullition de l'alcool (78°C).

Il nous a paru intéressant de connaître à quels composés chimiques contenus dans le "noir animal" étaient dues les propriétés adsorbantes.

Le charbon animal a la composition suivante :

- charbon : 10 à 12 pour cent
- phosphate de calcium : 84 pour cent
- carbonate de calcium : 3 pour cent
- autres sels : 3,5 pour cent

L'action de l'acide chlorhydrique concentré conduit à la destruction entière des carbonates ainsi que celle des phosphates. Seul le charbon reste intact.

Deux déterminations de pourcentage d'adsorption par le charbon ainsi traité furent effectuées dans les mêmes conditions. Les résultats sont rassemblés dans le tableau comparatif suivant :

Produit	3 g charbon ordinaire	3 g C. traité par ClH
NP 4 OE	50 %	47 %
P.E.G. 200	50 %	45 %

Les carbonates et les phosphates semblent ne posséder que très peu de propriétés adsorbantes.

B - ACTION EVENTUELLE DU CHARBON SUR LES DETERGENTS NON-IONIQUES

=====

L'adsorption sur le charbon des détergents non-ioniques est due à un phénomène physique. Peut-être existe-t-il, au cours de cette adsorption, des phénomènes chimiques analogues à ceux qui se produisent lors de la fixation d'un corps organique sur une résine échangeuse d'ions, notamment du type cationique : par exemple lors de la fixation de l'acide campho-sulfonique sur la résine cationique, un phénomène chimique détruit la liaison camphre-acide sulfonique et dans l'éluat, il est pratiquement impossible de mettre en évidence cet acide complexe.

Aussi avons-nous pratiqué l'adsorption par le charbon de différents corps oxyéthylénés. L'éluat alcoolique recueilli dans l'appareil de Kuma-Gawa est alors concentré et un examen chromatographique sur couches minces permet de constater que la chafne oxyéthylénée n'est soumise à aucune altération capable de la raccourcir par oxydation et que la liaison éther entre le cycle aromatique et cette chafne n'est pas scindée. La chromatographie est effectuée avec comme témoin une solution alcoolique contenant la même quantité de surfactif que l'eau traitée par le charbon. Les essais furent opérés avec le NP 9 OE, le NP 20 OE et le P.E.G. 1500.

C - INFLUENCE DE LA PRESENCE D'UN ANIONIQUE (DOBANE) SUR L'ADSORPTION

D'UN NON-IONIQUE

Nous avons pensé que les anioniques qui, eux aussi adsorbés quantitativement par le charbon, pouvaient empêcher l'adsorption des non-ioniques. Nous avons cherché à reproduire le rapport des concentrations que l'on peut rencontrer dans les eaux d'égouts. Ainsi, nous avons préparé deux solutions qui seront traitées selon le procédé précédemment décrit.

Solution n°1

Dans un litre d'eau distillée nous avons dissous :

- 1,81 mg de NP 9 OE
- 8,71 mg de Dobane sulfonate de sodium

Le tableau suivant résume les résultats des dosages après extraction par le charbon animal purifié.

Concentration de NP 9 OE retrouvé après	dans l'alcool méthode par estérification	dans l'eau méthode GREFF
1ère extraction	-	1,0 mg
2ème extraction	-	0,15 mg
3ème extraction	1,85 mg	0,0 mg

A la fin de l'essai, un dosage du Dobane, effectué sur 100 ml d'eau ainsi traitée, ne permet de déceler aucune trace de ce surfactif.

Solution n°2

Dans un litre d'eau distillée nous avons dissous :

- 2,8 mg de NP 9 OE
- 12,50 mg de Dobane sulfonate de sodium

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Concentration de NP 9 OE retrouvé après	dans l'alcool méthode par estérification	dans l'eau méthode GREFF
1ère extraction	-	1,3 mg
2ème extraction	-	0,7 mg
3ème extraction	3,0 mg	0,0 mg

Après évaporation d'une partie de l'alcool ayant servi à l'élution du charbon, le résidu est repris par 500 ml d'eau. Une dilution au millième de cette solution aqueuse est traitée selon le protocole opératoire décrit pour le dosage des surfactifs anioniques. La quantité de surfactifs trouvée permet de conclure que tous les surfactifs anioniques présents ont été adsorbés par le charbon.

En tenant compte des valeurs obtenues pour les détergents non-ioniques lorsque ces derniers sont dosés en présence des détergents anioniques du type Dobane, il semble que la présence de ceux-ci freine légèrement l'adsorption par le charbon animal des surfactifs non-ioniques oxyéthylénés, mais leur adsorption se fait quantitativement après l'utilisation de 5,5 g de charbon divisé en trois parties respectives de 3, 1,5 et de 1 g.

Les résultats du dosage sur l'eau ainsi traitée sont probants. D'autre part l'élution du charbon par l'alcool permet la récupération quantitative des détergents non-ioniques.

D - APPLICATION DE LA METHODE A L'EXTRACTION DES SURFACTIFS NON- =====

IONIQUES CONTENUS DANS LES EAUX USEES ET LES COURS D'EAU. =====

L'adsorption fut notre moyen de concentration des surfactifs. Il nous fallut choisir une matière adsorbante qui soit :

- efficace, donc qui permette d'extraire entièrement les surfactifs
avec un nombre d'extractions restreint
- sans action sur ceux-ci
- de manipulation facile.

Nous avons préféré le charbon animal préalablement traité car il ne forme pas de gel qui obstrue les robinets des ampoules à décantation et les trous du filtre Büchner. Il ne présente qu'un seul inconvénient : le traitement préalable.

Les dosages de routine seront donc effectués avec du charbon animal lavé et séché.

Technique

Un litre d'eau d'un des fleuves ou 200 à 500 ml d'eaux usées, selon leur degré de pollution, est versé dans une ampoule à décantation. Il faut prendre un échantillon moyen des eaux prélevées : il faut donc remettre en suspension les particules déposées au fond du flacon de prélèvement sans provoquer la formation de mousse qui concentrerait le surfactif. En aucun cas il ne faut filtrer sur papier, les surfactifs étant adsorbés par la cellulose du papier.

L'"extraction en cascades" se fait en agitant, chaque fois 10 minutes, l'eau polluée avec successivement 3 g, 3 g, et 2 g de noir animal ayant subi le traitement déjà décrit. Ce dernier est récupéré par filtration sur filtre Büchner. Ces quantités de charbon, légèrement supérieures à celles précédemment indiquées, nous fournissent une marge de sécurité suffisante et nous ont permis d'extraire les surfactifs non-ioniques et anioniques lorsque leurs concentrations étaient nettement supérieures à celles couramment trouvées.

L'élution du charbon animal recueilli et séché est effectuée avec 120 ml d'alcool à 95° pendant une heure dans l'appareil de Kuma-Gawa. Le volume d'alcool obtenu est noté. Nous avons, à chaque essai, recueilli entre 90 et 100 ml d'alcool que nous avons répartis de la manière suivante :

- 25 ml sont destinés à la chromatographie sur couches minces, une concentration sera nécessaire.
- 25 ml permettront d'effectuer le dosage des surfactifs non-ioniques. Ce volume sera évaporé à sec, sous pression réduite et repris par le dichloréthane. La solution dichloréthanique est soumise au protocole opératoire de la méthode de dosage par estérification.
- 25 ml seront aussi évaporés à sec. Le résidu est repris par 100 ml d'eau distillée. Le dosage au cobalthiocyanate d'ammonium sera effectué sur cette solution. Il est bon dans ce cas de faire des dilutions de cette solution aqueuse selon le degré de pollution de l'eau.
- Le volume alcoolique restant est partagé en deux parties : l'une est conservée pour effectuer une vérification du dosage au cas où les résultats chromatographiques et chimiques ne correspondraient pas, l'autre après évaporation et reprise du résidu par l'eau est utilisée pour doser les surfactifs anioniques.

CONCLUSIONS

=====

Nous avons mis au point une méthode d'extraction et de séparation par emploi uniquement d'une substance adsorbante, de manipulation facile, peu onéreuse, qui permet non seulement l'élimination de toutes souillures surfactives de nature chimique non-ionique des eaux usées - malgré la présence de substances tensio-actives anioniques en quantité beaucoup plus considérable (dans le rapport 1 à 9) - mais aussi un moyen de concentration efficace et quantitatif des surfactifs non-ioniques et anioniques, qui sera largement utilisé lors de nos essais de dosage de ces derniers et de leur identification par la chromatographie sur couches minces.

D'autre part, comme nous l'avons constaté lors de nos dosages dans les eaux d'égout extrêmement polluées, cette adsorption sur charbon permet l'élimination de quelques substances interférentes, comme les colorants, qui sont fixés beaucoup plus solidement au charbon et qu'un épuisement alcoolique à chaud dans l'appareil de Kuma-Gawa ne permet pas de recueillir en totalité.

Cette méthode d'"extraction en cascades" par du charbon animal au préalable lavé, présente deux avantages :

- concentration des surfactifs non-ioniques et anioniques
- élimination des substances interférentes lors des dosages.

SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE

DE DIFFERENTS TYPES DE SURFACTIFS ET EMULSIFIANTS

Les surfactifs entrant actuellement dans la composition de produits commerciaux divers, à usage domestique, pharmaceutique ou industriel, peuvent appartenir à trois grandes classes chimiques : anionique, cationique et non-ionique, dont la présence simultanée exige la mise au point de méthodes de séparation nécessaires à l'analyse du produit initial d'une part, et à celle des eaux résiduelles qu'il peut polluer d'autre part.

Les travaux effectués jusqu'ici dans ce domaine, et en particulier par les méthodes chromatographiques, comme nous l'avons vu précédemment, sont nombreux et concernent soit la séparation de ces trois classes de détergents, soit la séparation de leurs sous-groupes et des différents constituants de ces sous-groupes.

En effet, la classe des non-ioniques, à laquelle nous nous sommes particulièrement intéressés, renferme deux groupes de substances pouvant avoir un comportement chromatographique différent :

- 1) les dérivés oxyéthylénés des alkylphénols (A.P. n OE)
- 2) les esters de P.E.G.

Nous étudierons aussi les polyoxyéthylène-glycols (P.E.G.) qui, par leurs propriétés émulsionnantes et leur formule chimique présentent certaines analogies avec les surfactifs oxyéthylénés.

L'examen rapide des travaux antérieurs révèle immédiatement la difficulté de séparation, au sein de chaque groupe, de composés possédant les mêmes propriétés chimiques, des propriétés physiques et des poids moléculaires voisins.

La séparation des trois classes principales : anionique, cationique, non-ionique, semblait plus aisée, mais les réactifs révélateurs étaient controversés, souvent peu courants ou d'utilisation difficile et ne rendaient visible que l'un ou l'autre de ces groupes, obligeant à plusieurs développements dans un même solvant.

Nous nous sommes efforcés ici :

1° - De séparer les différents groupes de la classe des non-ioniques.

2° - A l'intérieur de chaque groupe, de séparer le mieux possible un certain nombre de composés suivant leur degré d'oxyéthylénation.

3° - De proposer une méthode de séparation simple et rapide des trois grands types chimiques, anionique, cationique, non-ionique ainsi qu'un réactif révélateur permettant la mise en évidence et l'identification simultanée de ces trois types.

SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE DES DETERGENTS ET EMULSIFIANTS

NON-IONIQUES

Nous nous sommes adressés tout d'abord à la chromatographie sur papier.

Nous avons essayé la méthode de GASPARIC et BORECKY (116) permettant la séparation des esters 3,5-dinitrobenzoïques de P.E.G., d'alcools, glycols, et phénols.

Nous avons effectué les essais avec du papier Wh n°1 imprégné de Formamide ou de diméthyl-formamide en utilisant les solvants suivants : hexane, cyclohexane, benzène, mélanges hexane-benzène en proportions diverses, chloroforme, acétate d'éthyle. Les résultats obtenus avec les produits purs, les esters mono- ou dinitrobenzoïques, les dérivés aminés n'étaient pas satisfaisants.

L'utilisation de la méthode de la phase inversée où le papier est imprégné d'huile de paraffine et où les mélanges sont très polaires (diméthylformamide (D.M.F.) - Méthanol - Eau en proportions variables) ne donna pas de meilleurs résultats.

Les A.P. (octyl-, nonyl-, dodécylphénol) dont les degrés d'oxyéthylénation allaient de 4 à 30, se trouvaient soit tous au point de départ (système n°1) soit tous au front du solvant (système n°2), les esters mononitrés migrant le plus facilement. Les systèmes permettant une migration intermédiaire établissaient les spots sur plusieurs centimètres entre le point de départ et le front du solvant, donnant des taches très allongées, le plus souvent toutes au même niveau, quel que soit le degré d'oxyéthylénation et le poids moléculaire du produit (système n°3), ou des traînées ne fournissant aucune différenciation (système n°4).

La méthode que GAUTHIER (110) avait mise au point pour les esters dinitrobenzoïques des P.E.G. et de leurs monoéthers, et qui consistait à développer le chromatogramme par l'éther éthylique sur un papier imprégné de Formamide, appliquée aux AP n OE, puis à leurs esters dinitrobenzoïques, n'a permis aucune séparation puisque donnant des chapelets de taches.

Les solvants utilisés par GALLO (112) sur papier Wh n°1 non imprégné, à savoir : butanol, butanol-benzène, mélange de PARTRIDGE, éthanol-butanol-acide acétique ou acétone, mélanges benzène-chloroforme ou éthanol, ont amené tous les AP n OE au front du solvant.

-
- Système n°1 : phase stationnaire, : D.M.F. ou Formamide
phase mobile : éther de pétrole, benzène, hexane-benzène.
- Système n°2 : phase stationnaire, : D.M.F. ou Formamide
phase mobile : dioxanne, chloroforme, acétate d'éthyle, éther.
- Système n°3 : phase stationnaire : Formamide
phase mobile : dioxanne ou acétate d'éthyle (pour esters dinitrés)
- Système n°4 : système de phase inversée.
phase stationnaire : huile de ricin ou de paraffine
phase mobile : D.M.F. - Méthanol - Eau, en proportions diverses.

En revanche, comme l'a déjà montré COTTE (75), les P.E.G. peuvent être assez facilement séparés sur Wh n°1 par le mélange Butanol-Acide acétique-Eau (100-125-15) ou Butanol-Ammoniaque au 1/10^e (2 p. -1p.), les Rf s'étalant du point de départ pour les poids moléculaires élevés à 0,70 pour le P.E.G. 200.

On peut ainsi nettement différencier les P.E.G. des A.P. n OE qui, dans ces solvants, migrent au front. Cette méthode a d'ailleurs été préconisée par GINN et Coll. (126) pour la recherche et l'estimation quantitative des P.E.G. dans les surfactifs non-ioniques.

Chromatographie sur couches minces

N'ayant pas obtenu de résultats bien encourageants en chromatographie sur papier, nous avons alors adopté la chromatographie sur couches minces, technique plus rapide permettant un nombre d'essais plus important, en particulier une étude systématique d'un grand nombre de solvants purs.

Nous avons opéré suivant la méthode classique de STAHL, méthode qui n'est plus à décrire, et sur différents supports : Silice (a), Alumine (a), Amidon, Cellulose (b), Gypse, Bentonite (c), Silice-bentonite.

Le réactif révélateur a toujours été pour les AP n OE, les P.E.G. et leurs esters, le réactif à l'iodobismuthite de potassium modifié par BURGER (61), donnant des taches orange-rosé sur un fond jaune pâle.

Les solvants utilisés le furent d'abord séparément dans un ordre de polarité croissante, ensuite sous forme de mélange à deux, trois ou quatre composants.

(a) Kieselgel G.; Aluminium Oxyd G. MERCK

(b) MN Cellulose pulver 300, MACHEREY, NAGEL & Co. DUREN

(c) Fuller's Earth B.D.H.

I - La Silice fut le premier support utilisé

Comme nous l'avons exposé précédemment, BURGER, PATTERSON et THOMA avaient chromatographié sur silice un certain nombre de composés.

Les essais effectués au laboratoire sur les dérivés polyoxyéthylénés, portant tout d'abord sur les produits purs (non estérifiés) nous ont permis de réunir un certain nombre de renseignements sur le comportement chromatographique de ces substances, sur couches minces de silice^(x).

a) L'utilisation pour le développement du chromatogramme d'un solvant unique nous confirme le fait que les esters de P.E.G. se comportent comme les AP n OE et nous montre que les P.E.G. se déplacent plus difficilement que les deux autres groupes puisqu'ils restent constamment au point de départ en taches plus ou moins allongées, quel que soit le solvant utilisé.

Les AP n OE se déplacent en chapelet, tout au moins pour les termes les moins oxyéthylénés avec : Acétate d'éthyle, éther, acétone, dioxanne, tétrahydrofuranne (THF), éthanol et méthanol. Les autres solvants laissent tous les produits au point de départ.

b) Les mélanges à deux composants que nous avons utilisés ne permettent aucune séparation nette des P.E.G. On les trouve soit tous au front du solvant (dans le cas du mélange méthanol-chloroforme toutes proportions, et assez curieusement d'ailleurs, chacun des deux solvants pris séparément ne les détachant pas complètement du point de départ), soit au point de départ en taches plus ou moins allongées suivant les proportions de l'un et de l'autre des

(x) Produits essayés :	- AP : octylphénol 9 OE, dodécylphénol 12 OE, nonylphénol 4, 6, 9, 20, 30 OE - P.E.G. : 200, 400, 600, 1000, 1500, 4000, 6000 - Esters de P.E.G. Stéarates 300, 1540; oléates 300, 1540 ; Myristate 400
Solvants utilisés :	Ether de pétrole, benzène, dichloréthane, chloroforme, acétate d'éthyle, éther, acétone, dioxanne, THF, alcool benzylique, butanol, propanol, isopropanol, éthanol absolu, éthanol 95°, méthanol, eau.

constituants, ceci pour les mélanges chloroforme-éthanol absolu et à 95°, chloroforme-dioxanne (4-6 et 2-8), dioxanne-éther de pétrole (ââ), butanol-éthanol (7-3).

Les AP n OE et les esters de P.E.G. donnent avec le chloroforme-méthanol 8-2, 7-3, 6-4, et le chloroforme-éthanol 95° 4-6, 5-5, (fig. 1) 6-4, 7-3, 8-2, une, deux ou trois taches allongées suivant le degré d'oxyéthylénation et le poids moléculaire. Malheureusement, ces taches se trouvent à des hauteurs trop voisines pour permettre une séparation. Les autres mélanges donnent lieu à des chapelets de taches mal différenciées ou à des traînées.

c) Les mélanges à trois ou quatre composants sont les plus souvent mentionnés dans les travaux antérieurs, tant pour la séparation des PEG que pour celle des AP.

Le système préconisé par THOMA et Coll. (347), méthanol-chloroforme-eau, nous a donné de bons résultats pour les P.E.G. Les proportions que nous avons adoptées (respectivement 62,5-2,5-35 ml) sont toutefois légèrement différentes de celles conseillées par l'auteur pour une séparation optimale. Les Rf obtenus (pris au centre de la tache) sont satisfaisants et s'étalent entre 0,05 pour le P.E.G. 6000 et 0,75 pour le P.E.G. 200. Malheureusement, la forme allongée des taches limite, dans un mélange, les possibilités de séparation (fig 2) et rend nécessaire des écarts de P.M. importants entre les constituants.

Ce solvant amène les AP n OE et les esters de P.E.G. au front du solvant ou les déplace en longues traînées. Les variantes du mélange précédent, eau remplacée par de l'ammoniaque 25%, propanol substitué au méthanol, n'ont pas donné de résultats notables.

En ce qui concerne les AP n OE, trois associations permettent l'obtention de chapelets de taches bien différenciées dont le nombre et la position par rapport au point de départ diffèrent suivant le degré d'oxyéthylénation. Ce sont : (fig 3).

- Acétate d'éthyle-acide acétique-eau (70-16-15) adopté par S. PATTERSON et Coll. (262) pour l'identification du NP 9 OE. Nous avons gardé les mêmes proportions mais fait migrer sur 15 cm afin de retenir davantage

Fig. 1 - SILICE

Chloroforme - Ethanol 95° (6-4)

A.P. n OE et Esters de P.E.G.

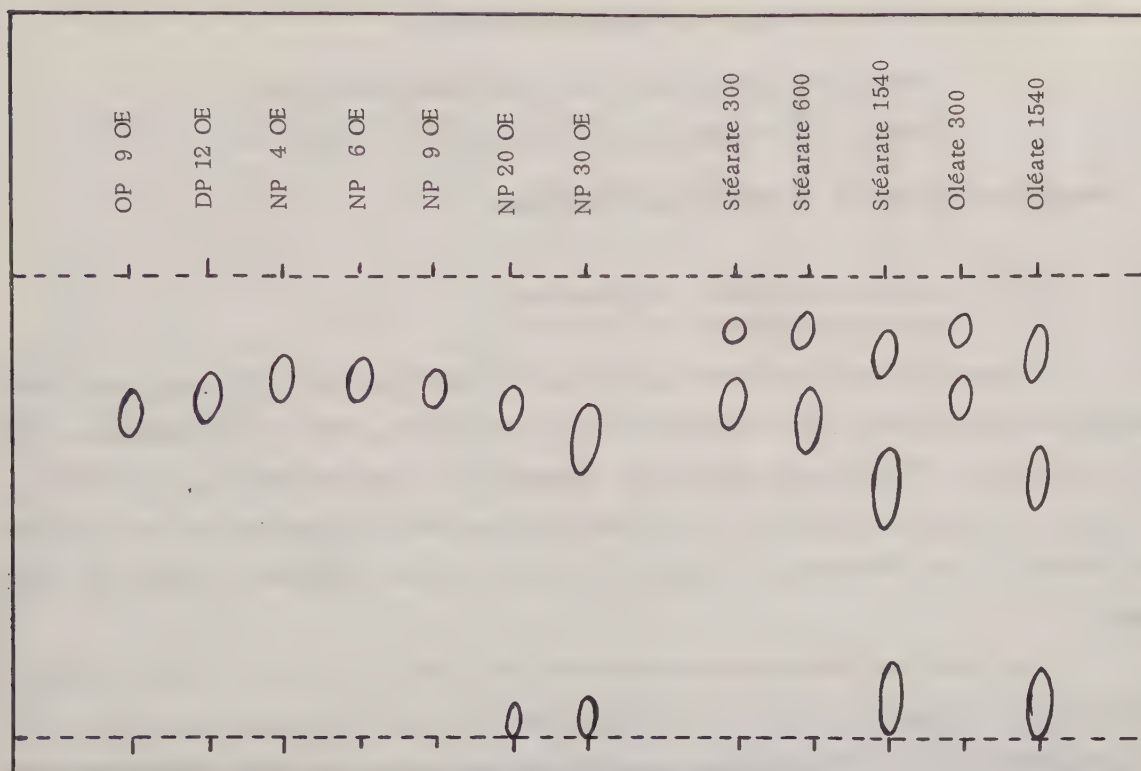
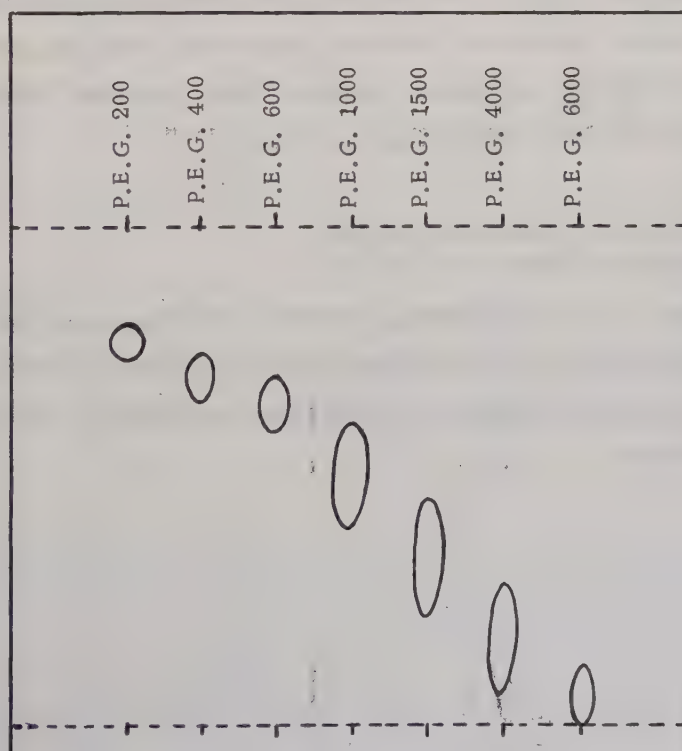


Fig. 2 - SILICE

Méthanol - Chloroforme - Eau (62,5 - 2,5 - 35)



les produits lourds au point de départ et de différencier plus nettement la position des chapelets suivant le degré d'oxyéthylénation.

- Butanol-Eau-Acide acétique (100-125-15 ml)
- Ethanol-Dioxanne-Benzène-Eau (5-40-50-5 ml)

N. B. - Dans les trois cas, les P.E.G. restent au point de départ.

II - Deuxième support : l'Alumine

Tous les produits essayés, en particulier les AP n OE, ont tendance à se déplacer sur alumine plus facilement que sur silice, mais la séparation n'en est pas meilleure. D'une façon générale, quand il y a déplacement, les spots sont souvent au front du solvant. Si le mélange utilisé n'entraîne pas les échantillons jusque là, ils s'étalent en traînées plus ou moins longues à partir du point de départ.

Le système Butanol-Ammoniaque au 1/2 (2 p. - 1 p.), nous a permis cependant de séparer AP n OE et P.E.G. Les AP n OE, quel que soit leur degré OE, migrent au front du solvant. Les P.E.G., mêmes les plus légers, ne se déplacent qu'aux trois-quarts de la plaque, les autres se manifestant sous forme de traînées plus ou moins hautes à partir du point de départ (fig 4).

Les esters de P.E.G. ont ici un comportement particulier. Les produits relativement légers : stéarate, oléate, myristate 300, migrent comme les AP n OE. Les produits lourds : stéarate, oléate 1540, donnent trois taches superposées du point de départ au front du solvant (fig 5).

III - Cellulose, Amidon, Gypse

Cellulose, Amidon, Gypse, essayés ensuite, sont des supports qui ne retiennent pratiquement pas les dérivés polyoxyéthylénés non-ioniques; l'éther de pétrole, solvant le moins polaire, les déplace en traînées allant du point de départ au front du solvant.

Fig. 3 - SILICE

Acétate d'Ethyl - Acide Acétique - Eau (70-16-15)

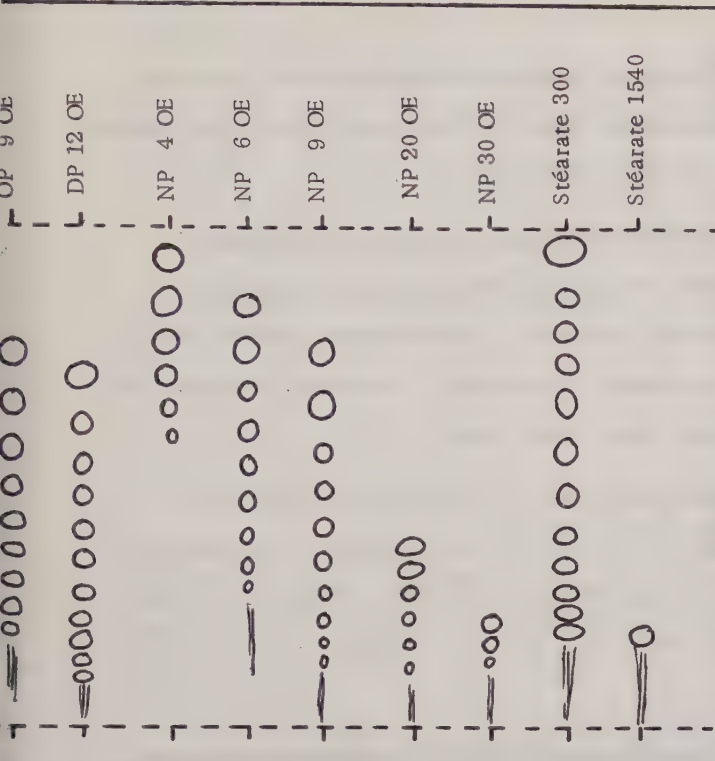


Fig. 4 - ALUMINE

Butanol - Ammoniaque 1/2 (2-1)

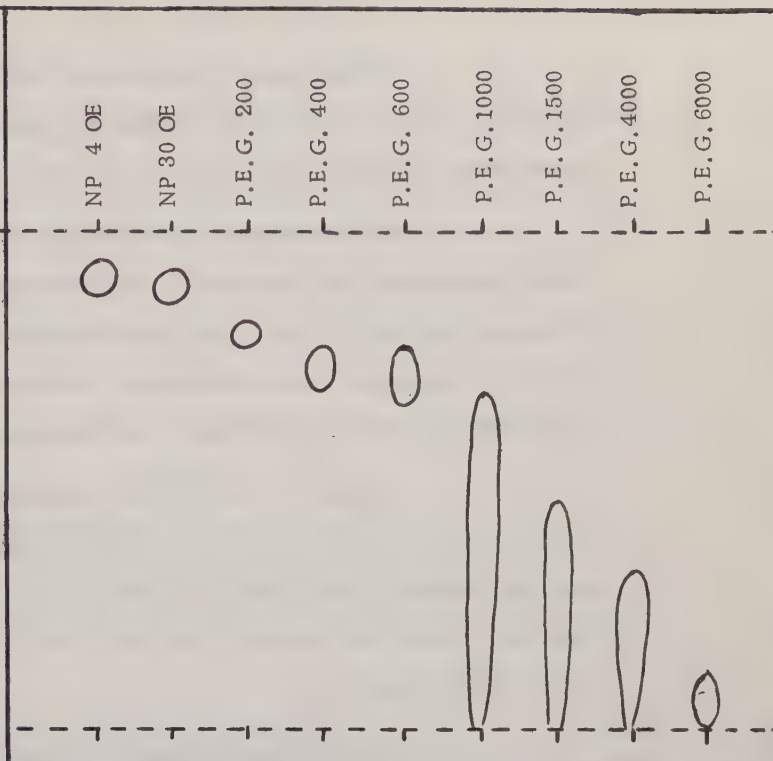


Fig. 5 - ALUMINE

Butanol - Ammoniaque 1/2 (2-1)

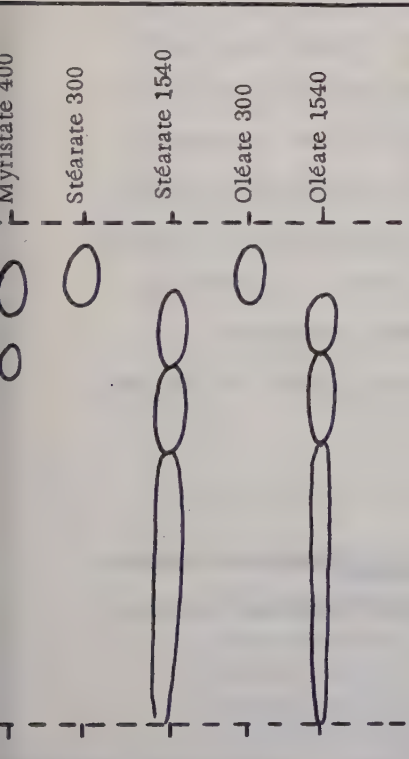
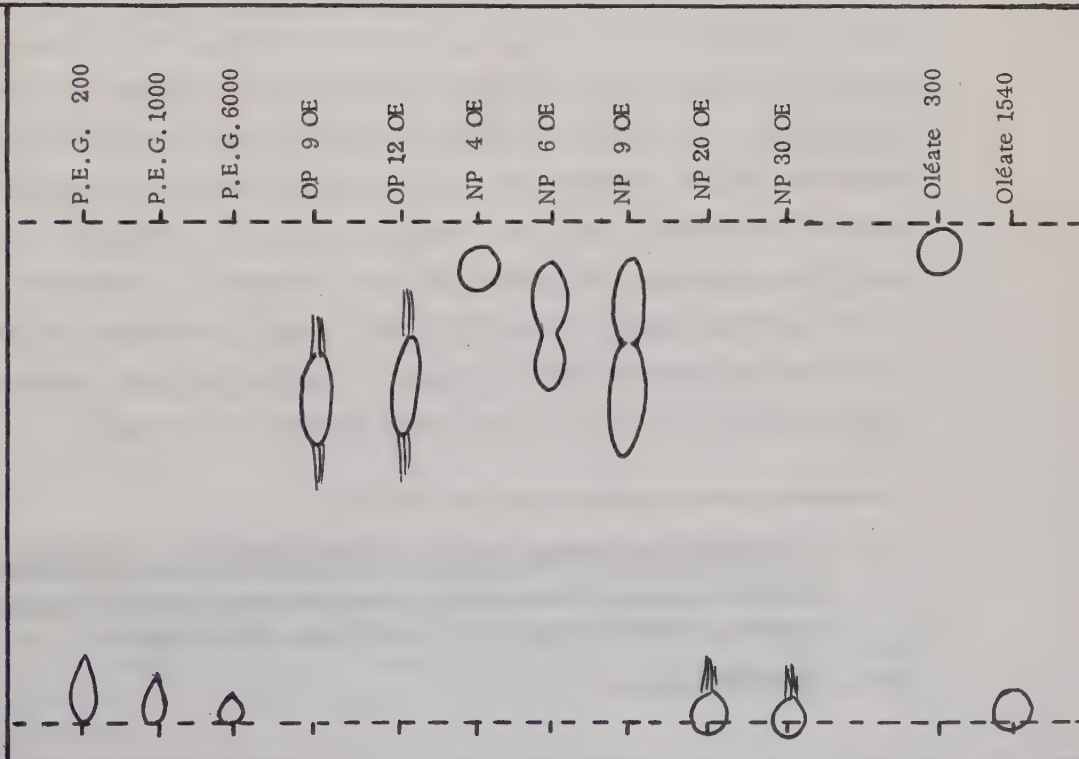


Fig. 6 - BENTONITE-SILICE (ââ)

Chloroforme - Ethanol 95° (5-5)



IV - Bentonite

Dans notre recherche d'un support fixant davantage ces produits, et dans l'espoir que leur migration présenterait des différences plus importantes, nous avons préparé des couches minces de Bentonite (x).

On constate en effet que les solvants susceptibles de déplacer AP n OE et P.E.G. sur silice laissent tous ces produits au point de départ (à l'exception du T.H.F. (xx) qui déplace les seuls AP n OE légers). Ether de pétrole, benzène, chloroforme, dichloréthane, dioxanne, acétone, éther, alcool 95°, et même méthanol, n'entraînent rien avec eux.

Parmi les quelques mélanges essayés, l'association classique chloroforme-éthanol 95°, à parties égales, amène les AP à degré d'oxyéthylénation faible et moyen au front. Les AP à fort degré d'oxyéthylénation demeurent au point de départ ainsi que tous les P.E.G., ce qui permet une première séparation (Fig 6).

Seul inconvénient, la couleur marron clair de ces plaques gêne la révélation des spots, et pour tenter d'éclaircir le fond, nous avons adjoint à la bentonite une certaine quantité de silice.

Parmi les mélanges SILICE-BENTONITE (2 p. - 2 p.), (2 p. - 1 p.) (2 p. - 1,5 p.), (1 p. - 2 p.), le premier (2 p. - 2 p.) nous a donné les meilleurs résultats en diminuant suffisamment la couleur du fond sans trop affaiblir la fixation. Le réactif de BURGER utilisé pour la révélation s'avère cependant beaucoup moins sensible sur ce support que sur silice (limite inférieure de sensibilité sur silice 1 µg, sur silice - bentonite : 60 µg). Les séparations obtenues sont donc analogues à celles qu'avait fournies la bentonite seule. Le mélange solvant chloroforme-éthanol 95° (33) nous a permis de séparer nettement les AP légers et moyens des AP lourds et des P.E.G. qui restent au point de départ. Les esters de P.E.G. se comportent comme les AP n OE.

(x) La préparation est analogue à celle de plaques de silicagel. Pour éviter le craquellement de la couche il faut toutefois ajouter 10% de plâtre. Les quantités adéquates sont les suivantes : Bentonite contenant 10% de plâtre, 1 partie, Eau : deux parties. Epaisseur de l'étalement : 0,25 mm. Le séchage doit être effectué 1/2 h. à 35°C puis 1/2^h à 90°-100° C.

(xx) Tétrahydrofuranne.

Résultats

En ce qui concerne les détergents non-ioniques étudiés, alkylphénols, esters oxyéthylénés et les émulsifiants polyoxyéthylénés, nous avons atteint, en partie, le but fixé, à savoir :

1°- Séparation des différents dérivés polyoxyéthylénés :

- Il est possible de séparer la série des P.E.G. de celle des AP n OE sur alumine avec butanol-ammoniaque 1/2 (2-1) et sur silice avec chloroforme-éthanol 95° (5-5). Le comportement des esters de P.E.G. dans ces deux cas est voisin de celui des AP n OE. Cependant, la présence d'esters de P.E.G. lourds dans un mélange AP - P.E.G. gênera la séparation ^(x).

- On peut aussi séparer AP légers et moyens (OE de 1 à 9) et esters de P.E.G. légers (P.M. < 800) de toute la série des P.E.G. esters de P.E.G. et AP lourds (P.M. > 1000 et OE > 20) sur Silice-Bentonite avec chloroforme-éthanol 95° (5-5).

2°- Séparation à l'intérieur de chaque groupe :

- Les P.E.G. sont séparés entre eux dans certaines limites sur silice par le mélange méthanol-chloroforme-eau (62,5 - 2,5 - 35 ml).

- Les esters de P.E.G. légers peuvent être séparés des lourds sur silice-bentonite par le mélange chloroforme-éthanol 95° (ââ). La différenciation, tout en étant moins nette dans les solvants apportant une séparation plus poussée des constituants (chapelets de taches), n'en demeure pas moins possible.

- Les AP faiblement oxyéthylénés (OE de 1 à 9) peuvent être séparés des AP contenant de nombreux groupements OE ($n \geq 20$) sur silice-bentonite ou bentonite par le mélange chloroforme-éthanol 95° (5-5).

- AP n OE et esters de P.E.G. peuvent être identifiés grâce à leur propriété de se scinder en chapelets de taches dans certains solvants. Dans ce cas, toute séparation entre les termes devient impossible mais ce procédé permet de déceler leur présence avec plus de sûreté et donne une idée du degré d'oxyéthylénation.

(x) L'emploi de réactifs colorés différentiels tels que le mélange Formol-SO₄H₂ (281) donnant une coloration rouge violacé avec les cycles aromatiques hydroxylés, et la combinaison iode-bleu de Toluidine (voir plus loin : séparation par métachromasie des trois classes de détergents) qui colore en vert les AP n OE et les esters de P.E.G. sans donner de réaction nette avec les P.E.G. eux-mêmes, peut apporter des renseignements complémentaires.

N. B. Dans le cas particulier des Esters de P.E.G., on pourrait déduire des résultats obtenus avec les différents solvants que le comportement chromatographique de ces composés dépend avant tout du degré d'oxyéthylénation du P.E.G. concerné et non de l'acide gras estérifié. Stéarate, Oléate, Myristate 300, ont en effet un comportement strictement identique, Stéarate et Oléate 1540 aussi.

Cependant, PAPARELLO (257) obtient, en opérant sur colonne de silicagel, le même chromatogramme (même nombre de pics à la même position) pour les monostéarates de P.E.G. 300 et 600. Il en conclut qu'une augmentation du poids moléculaire de la chaîne P.E.G. n'affecte pas d'une manière nette le chromatogramme fourni par cette méthode d'analyse.

THOMA, par contre (348), examinant sur couches minces de silice avec un solvant butanol-éthanol-ammoniaque 25% (14-3-5) plusieurs stéarates de P.E.G. : St. de P.E.G. 900, 1800, 2000, 4700, constate des différences notables dans la valeur des Rf en fonction du PM.

SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE DES TROIS CLASSES DE DETERGENTS :

ANIONIQUE, CATIONIQUE, NON-IONIQUE et EMULSIFIANTS POLYOXYETHYLENES

Nous avons déjà cité l'essentiel des principaux travaux concernant la séparation chromatographique des détergents de différents types ioniques. Nous ne reviendrons pas sur le détail des modes opératoires utilisés. Il faut cependant souligner que dans tous les cas, les réactifs révélateurs sont différents (37) (137) pour chaque classe de détergents et DREWRY (86) donne d'excellents tableaux résumant leur action. Le jaune de pinacryptol, qui semble recommandé et qui fut employé ensuite avec succès par DESMOND, BEY, etc... (34) (81) (86) ne colore cependant bien que les dérivés anioniques (oranges en lumière U.V.), les non-ioniques et cationiques n'étant alors décelables que par une coloration bleu pâle peu visible (81).

D'autre part, le réactif de Dragendorff modifié par MUNIER (236), puis par BURGER (61), et enfin PATTERSON (262) donne pleinement satisfaction pour la révélation de tous les dérivés non-ioniques et même cationiques (quoique moins nettement dans ce dernier cas).

Dans notre recherche d'un réactif révélateur simple susceptible de colorer les dérivés anioniques, et connaissant le pouvoir métachromatique d'un certain nombre de composés sulfonés (267), nous avons mis quelques alkylbenzène-sulfonates en présence d'une solution de Bleu de Toluidine.

Les essais, d'abord réalisés par simple mélange des solutions aqueuses sur plaque de verre, ont fait apparaître une métachromasie immédiate et nette.

M.O. On dépose sur une plaque de verre une goutte de solution aqueuse du produit à tester. On ajoute à l'aide d'une micropipette une goutte d'une solution de Bleu de Toluidine à 0,25 pour mille. Le centre de la tache devient rose alors que la périphérie vire au bleu turquoise. L'ajout d'une nouvelle goutte de réactif provoque une extension de la coloration rose qui persiste en outre plus longtemps. Le même test réalisé avec une substance métachromatique non tensio-active (ac. alginique, m-inositol phosphate) montre un virage immédiat du bleu au rose mauve.

Les résultats obtenus sur papier filtre sont encore plus spectaculaires et mettent en évidence, outre le phénomène de métachromasie, l'action tensio-active du produit.

M.O. On dépose sur un morceau de papier Wh n°1 pour chromatographie, une goutte d'une solution d'ABS (Dobane, Dodécylbenzène sulfonate (DBS)). On laisse sécher et on trempe rapidement le papier dans la solution de Bleu de Toluidine. On essore entre deux papiers-filtre. Sur un fond bleu, on obtient une tache bleu-turquoise entourée d'une auréole rose, elle-même cernée par un halo blanc qui apparaît avec le temps. Ce phénomène, dû à la tensio-activité que nous n'observerons qu'avec les dérivés anioniques sulfonés ou sulfatés (le Lauryl sulfate donne la même réaction) apparaîtra seul sur Silice et sur Alumine.

Fait important, il se trouve que ce réactif révèle, sur plaque, aussi bien non-ioniques et cationiques qu'anioniques en donnant pour chacun une coloration différente. Ces différences sont d'ailleurs nettement accentuées par pulvérisation préalable d'une solution saturée d'iode dans l'éther de pétrole. Ce réactif dont l'excès non fixé s'évapore rapidement, permet, d'une part de localiser les spots des dérivés non-ioniques et cationiques, d'autre part, suivi du Bleu de Toluidine, il fait apparaître aussi bien sur papier que sur couches minces d'Alumine (et à un degré moindre, de Silice) des colorations différentielles qui sont classées dans les tableaux IX et X.

TABLEAU n° IX

	Iode	Réactif de BURGER	Bleu de Toluidine	Iode + Bleu de Toluidine
P. E. G.	Tache brune intense se décol- orant légèrement à la chaleur	orange - rose	Tache presque blanche sur un fond bleu.	Tache marron fugace
Alkylphénols	Brun intense se décolorant un peu à chaud	orange - rose	Tache bleue plus claire que le fond	Vert jaune intense - stable
Stéarates de P. E. G.	Brun intense	orange - rose	300 : tache blanche 1540 : néant	300 1540 Blanchâtres
Oléates de P. E. G.	Brun intense	orange - rose	néant	300 : vert persistant 1540 : jaune fugace
Myristate de P. E. G.	Brun intense	orange - rose	néant	400 : vert fugace
Cétavlon et Bromure de cétypyridinium	Brun intense stable à la chaleur	jaune	bleu turquoise clair	Vert jaune intense stable
A. B. S.	Jaune très pâle	Néant ou jaune très pâle	Tache turquoise + auréole rose et halo blanc à dis- pers ion radiale nette	même chose qu'avec le bleu de Toluidine seul

COLORATIONS OBTENUES SUR PAPIER W/h n°1 AVEC DIFFERENTS TYPES DE SURFACTIFS

TABLEAU n° X

	Iode	Réactif de BURGER	Iode + Bleu de Toluidine	
			Silice couleur du fond BLEU	Alumine couleur du fond MAUVE
P. E. G.	Silice et Alumine	Silice et Alumine		
	Brun foncé	orange - rose	Marron beige fugace-Peu visible, Il reste ensuite une légère tache jaune	Jaune vert assez fugace. La tache vire ensuite au violet pâle
Alkylphénols et Esters de P. E. G.	Brun foncé	orange - rose	Vert stable	Vert jaune stable
A. B. S. et Lauryl sulfate	Pas de coloration	Très légèrement jaune	Tache bleue entourée d'une très importante auréole blanche à dispersion radiale	Tache bleue au centre entourée d'un halo blanc limité par un liseré mauve foncé festonné
Savons et acides gras	Pas de coloration	Très légèrement jaune	Tache bleu-vert sans auréole	Tache bleue ou violette avec halo blanc et liseré mauve
Cétavlon	Jaune	Jaune foncé	Vert jaune intense	Jaune intense
Triéthanolamine	Tache brune nette	Pas de coloration	Disparition de la tache brune qui fait place à une tache violette	Disparition de la tache brune donnée par I_2
Triphosphosphate	néant	néant	Rose violet	Rose violet
Carboxy-méthyl-cellulose	néant	Légère tache jaune	Tache verte qui vire au rose en 24 heures	Tache rose qui vire au bleu. Redevient rose quand on re-pulvérise
hexachlorophène	néant	orange - rose	vert jaune	Turquoise

Résultats Chromatographiques

1°- En chromatographie sur papier, nous avons utilisé la méthode de DREWRY (86)^(x) pour déterminer les Rf respectifs du Dobane, du Cétavlon, d'un P.E.G. 1500 et pour séparer le mélange des trois. Le Dobane se trouve près du front du solvant en tache allongée, le Cétavlon un peu plus bas. Le P.E.G. forme une tache allongée au point de départ. Dans le mélange, on constate que la tache de Cétavlon s'étale au front du solvant, entraînée par celle du Dobane. Le P.E.G. reste bien séparé, au bas du chromatogramme.

Malheureusement, dans ces conditions, les produits de type cationique comme le Cétavlon, ne se distingueront pas des Alkylphénols qui migrent aux aussi au front du solvant et se colorent en vert. On pourra seulement déceler la présence d'AP grâce à la réaction nette qu'ils donnent avec le réactif de BURGER.

2°- En chromatographie sur couches minces, nous avons retenu trois supports : Silice, Alumine, Silice-Bentonite (1-1) et cinq solvants permettant cinq combinaisons intéressantes que nous allons examiner successivement.

Ces détergents étudiés ont été déposés en solution dans l'eau, l'alcool ou le méthanol.

Les positions, après migration, des différents surfactifs et de leurs adjuvants sur couches minces de silice et d'alumine sont rassemblées dans le tableau n°XI.

Système I :Chloroforme-Ethanol 95° (6-4) sur ALUMINE

permet de séparer dans un mélange aqueux :

- les détergents non-ioniques : alkylphénols n OE
Esters de P.E.G.
- les P.E.G. qui donnent des taches rondes voisines du front du solvant. Rf = 0,95.

(x) Papier Wh n°1. Solvant : acétate d'éthyle-méthanol-NH OH off. (60,-15,-5)
Temps de développement : 6 h. Front du solvant : 24-26 cm.

Révélation : Iode révèle P.E.G. et Cétavlon en taches brunes

Iode + Bleu de Toluidine révèle : Dobane, turquoise et rose
P.E.G. marron fugace

Cétavlon jaune vert stable

BURGER révèle et caractérise : P.E.G. orange

Cétavlon : jaune

TABLEAU n° XI

	Solvant : Chloroforme - Ethanol 95°		6 - 4		Butand N - NH ₄ OH 2 p. 1 p. ALUMINE	Acétate d'Ethyle 70	Acide Acétique 16 SILICE	Eau 20
	ALUMINE	SILICE						
P. E. G.	Taches rondes à 0,95 pour tous P. M.	0,50 < Rf < 0,80 P. E. G. 600		Point de départ < Rf < 0,70 P. E. G. 6000 P. E. G200	au point de départ			
Alkylphénols	Taches rondes à 0,95 pour tous degrés OE	Taches rondes à 0,95 pour degrés OE		0,80 < Rf < 0,95 OE 30 OE 4	Chapelets s'étalant sur 4 à 6 cm et se rapprochant du point de départ quand le nombre de OE augmente			
Esters de P. E. G.	Taches rondes à 0,95 pour tous	Taches rondes à 0,90 - 0,95		PM faibles: 1 tache à 0,95 PM forts: 2 taches + traînées du front au point de départ	PM faibles: chapelets PM forts : tache allongée au point de départ			
A. B. S. et L. S.	Tous au point de départ Mélanges → une seule tache au point de départ + allongée suivant le nombre de constituants	Tache allongée de 0,40 à 0,60		Une tache ronde à 0,45 - 0,50	Tache allongée à 0,50 - 0,60			
Acides gras - Savons	Une tache très allongée au point de départ Une moins marquée au front	Tache allongée à 0,75 - 0,80		Faible indice d'Iode : tache allongée au pt de départ Fort indice d'Iode : tache + ronde à 0,45	au front tache jaune			
CETAVLON et autres cationiques	Tache allongée de 0,40 à 0,60	Tache allongée au point de départ		tache ronde à 0,60	Tache allongée à 0,30			
Triéthanolamine	Tache allongée du point de départ à 0,50	Comme sur Alumine		tache ronde à 0,50	Tache allongée du point de départ à 0,50			
C. M. C.	au point de départ	au point de départ		au point de départ				
Triphosphosphate	au point de départ	au point de départ		au point de départ				

- les détergents cationiques : Cétavlon (x)
Bromure de cétylpyridium

qui donnent des taches allongées, sur environ 2 cm entre Rf 0,40 et 0,60.

- les détergents anioniques - ABS : "MARLON" X
"Dobane"
Dodécylbenzène-sulfonate
Ac. tétrapropylbenzène sulfonique
- Lauryl-sulfate

qui restent au point de départ.

Tous sont révélés par pulvérisation d'abord d'une solution saturée d'iode dans l'éther de pétrole suivie d'une solution à 0,25 pour mille de Bleu de Toluidine ($I_2 + BT$).

Chaque groupe est caractérisé par une coloration différente. Sur le fond mauve dû à une légère métachromasie de l'alumine,

- le groupe des non-ioniques est coloré en vert jaune plus ou moins fugace, la coloration des P.E.G. virant au violet.
- le groupe des cationiques est coloré en jaune-marron,
- le groupe des anioniques donne une réaction originale due aux propriétés tensio-actives importantes de ce groupe. La tache centrale bleue est entourée d'une large zone blanche limitée par un liseré mauve foncé en feston, la couleur mauve de fond semblant chassée vers le pourtour de la tache et rassemblée en une lisière plus ou moins irrégulière.

Système II : Butanol-Ammoniaque au 1/2 (2-1) sur ALUMINE

Ce système permet aussi de séparer les trois groupes, les différences de Rf, en particulier entre anioniques (0,45 à 0,50) et cationiques (0,60) étant cependant moins importantes qu'avec le solvant précédent. Mais, d'une part, les différences de coloration sont suffisantes pour permettre la localisation et l'identification des taches, d'autre part, ce solvant offre l'avantage de séparer

(x) En présence de détergents anioniques, les cationiques sont moins bien individualisés et restent en partie accrochés aux anioniques (Rf de 0,10 à 0,20) en une tache allongée.

au sein du groupe des non-ioniques, les AP des P.E.G. et, dans une certaine mesure, les P.E.G. entre eux.

Les AP migrent au front du solvant

Les P.E.G. s'étagent entre le point de départ et Rf 0,70.

En jouant sur les différences de coloration données par deux réactifs révélateurs : I_2 + BT d'une part, qui colore les 3 groupes et le réactif de BURGER, qui ne colore pas les anioniques, on obtient un certain nombre de renseignements sur la composition du mélange. Il est entendu que l'emploi de ces deux types de réactif ne peut être superposé, exigeant soit deux plaques différentes, soit deux zones de dépôt semblables sur la même plaque pulvérisées séparément et successivement.

Système III - Acétate d'éthyle-Acide acétique- Eau (70-16-20) sur SILICE (262)
voir fig. 3.

Ce système, comme d'ailleurs un certain nombre d'autres :

Butanol-Acide acétique-eau (100-15-125)

Chloroforme-butanol N (7-3)

Chloroforme-acétone (6-4)

Chloroforme-propanol ou isopropanol (5-5)

Butanone-eau (1-1)

Ethanol-dioxanne-benzène-eau (5-40-50-5)

sépare les AP en chapelets de taches s'étalant sur 4 à 6 cm et se rapprochant du point de départ quand le nombre des groupements oxyde d'éthylène augmente. Ces taches sont bien individualisées surtout dans le haut du chapelet.

Ce solvant permet l'identification du composé non-ionique décelé dans un mélange grâce aux systèmes précédents, et, dans le cas d'un AP indique l'ordre de grandeur du degré d'oxyéthylénation.

Système IV - Chloroforme-Ethanol 95° (5-5) sur SILICE-BENTONITE à parties égales

Ce système nous a permis de séparer nettement les alkylphénols légers et moyens, qui se déplacent jusqu'au front du solvant, des alkylphénols lourds et des P.E.G. qui restent au point de départ. Son intérêt réside dans le fait qu'il peut mieux révéler l'éventuelle dégradation d'un alkylphénol lourd que le solvant précédent.

Système V - Chloroforme-Méthanol-Eau (2,5 - 62,5 - 35) sur SILICE

Ce système choisi par THOMA (347) pour la séparation des P.E.G. nous a, dans l'ensemble, donné satisfaction et a permis, dans la plupart des cas, l'identification certaine du composé étudié. Les Rf obtenus (pris au centre de la tache) s'étalent entre 0,55 pour les P.E.G. 6000 et 0,75 pour les P.E.G. 200.

CONCLUSIONS

Ces différentes combinaisons permettent donc de mettre en évidence et de différencier dans un mélange :

- alkylphénols n OE
- P.E.G.
- A.B.S. et Lauryl-sulfate
- Ammoniums quaternaires.

Nous les avons simultanément utilisées, d'une part pour analyser le contenu en détergents des eaux de fleuve et des eaux d'égoûts, d'autre part pour suivre la biodégradation des surfactifs non-ioniques dans ces deux milieux et dans les eaux-vannes synthétiques.

Les résultats de ces essais sont exposés dans les pages suivantes.

ELECTROPHORESE

DE DIFFERENTS DETERGENTS et EMULSIFIANTS

POLYOXYETHYLENES

Dans le but de séparer détergents anioniques, cationiques et non-ioniques, nous avons utilisé parallèlement à la chromatographie, l'électrophorèse qui, a priori, devait fournir une excellente séparation des trois classes.

Les premiers essais furent effectués sur chaque classe séparément afin d'avoir confirmation de ce que l'on était en droit d'attendre, un déplacement des anioniques vers l'anode, les non-ioniques restant au point de départ.

Mode opératoire

L'électrophorèse fut conduite sur papier WHATMAN n°1 découpé en bandes de 5 cm de large et 25 cm de long pouvant s'adapter à un appareil SHANDON. Les dépôts sont faits sous forme d'une ligne au milieu de la bande à partir de solutions à 0,50 pour cent.

La solution d'électrolyte utilisée fut une solution d'ammoniaque à 3 pour cent. Voltage : 800 v. Intensité : 15 mA. Durée de l'opération : 2 h..

Après séchage, les bandes furent immergées tout d'abord dans une solution d'iode dans l'éther de pétrole à saturation révélant ainsi cationiques et non-ioniques, puis dans une solution aqueuse de bleu de Toluidine à 0,25 pour mille, révélant les anioniques.

Résultats

Dans les conditions de l'expérience, comme il était prévisible, le "CETAVLON" (bromure de Cétyle-triméthyl-ammonium), surfactif de type cationique, s'était déplacé de 10 cm du côté de la cathode. Le "DOBANE", détergent anionique, s'étalait en une large tache (entre 1 et 10 cm) du côté de l'anode.

Mais, constatation inattendue (bien que suggérée mais non mise en évidence par WURZSCHMITT) l'émulsifiant non-ionique, en l'occurrence un P.E.G. 1500, s'était déplacé vers la cathode.

D'autre part, l'électrophorèse (dans les conditions décrites plus haut) d'un mélange à parties égales dans l'eau de deux détergents, l'un anionique, l'autre cationique, (ici "DOBANE" et "CETAVLON") nous a permis d'en séparer les deux constituants mais difficilement. Trois bandes apparaissent :

- une à 2,5 cm du point de dépôt côté cathode
- une au point de dépôt
- toutes deux révélées par l'iode et le réactif de Dragendorf,
- une large bande s'étalant sur 5 cm et débutant à 1 cm du point de dépôt côté anode, révélée par le bleu de Toluidine.

Le "CETAVLON" semble se déplacer beaucoup moins en présence de "DOBANE" et il est probable que la bande observée au point de dépôt corresponde à la combinaison d'une partie des deux produits.

Enfin, le mélange des trois classes de détergents n'est pas séparé nettement par l'électrophorèse, les non-ioniques se comportant en cationiques d'une part, les cationiques ayant d'autre part une migration perturbée par la présence des anioniques. On obtient donc dans les mêmes conditions d'expérience, le même tableau qu'en l'absence de non-ioniques.

Le seul point important acquis est donc la mise en évidence de la transformation des non-ioniques en cationiques dans une solution d'électrolyte. Constatation confirmée par l'électrophorèse d'une série d'alkylphénols oxyéthylés (AP) : nonylphénols 4, 6, 9, 20, 30 OE, et octylphénol 9 OE. Tous migrent vers la cathode en donnant deux taches, l'une à 13 cm du point de départ, l'autre entre 6 et 9 cm du point de départ. Ces taches furent révélées d'abord à l'iode, ensuite au bleu de Toluidine, les plus éloignées du point de départ se colorant en marron fugace, les plus proches en vert plus ou moins jaune suivant le degré d'oxyéthylénation.

Parallèlement, l'électrophorèse d'une série de P.E.G. : P.E.G. 200, 400, 600, 1000, 1500, 6000, dans les mêmes conditions, provoque une migration de tous les échantillons vers la cathode à 12-13 cm du point de départ, quel que soit le poids moléculaire.

Essais de séparation A.P. - P.E.G.

Des essais effectués à des pH différents dans le but de séparer les A.P. des P.E.G. ont donné les résultats suivants :

1° - pH 2

acide formique 1 pour cent
800 v 24 mA 1 heure puis
600 v 18 mA 1 heure.

Les A.P. (NP 4, 9, 30 OE) et les P.E.G. (200, 1000, 6000) se trouvent tous sur la même ligne à 8,5 cm du point de départ, côté cathode.

2° - pH 6

mélange acide formique 0,25% - NH_4OH 3% en proportions convenables
et dilué jusqu'à l'obtention de la force
ionique désirable.
600 v 23 mA 1 heure puis
500 v 20 mA 1 heure.

A.P. et P.E.G. sont tous au même niveau, à 10 cm du point de départ, côté cathode.

3° - pH 7,5

mélange acide formique 0,25% - NH_4OH 3% en proportions convenables.
400 v 23 mA 1 heure puis
600 v 20 mA 1 heure.

A.P. et P.E.G. sont tous au même niveau à 7 cm du point de départ, côté cathode.

4° - pH 10

Seul un pH très alcalin permet de différencier les P.E.G. des A.P., ceux-ci donnant, dans le cas des A.P. dont le degré d'oxyéthylénation est supérieur à 4, deux taches.

Après action successive de l'iode et du bleu de Toluidine, côté cathode, la tache la plus rapprochée du point de départ (9 cm) est colorée en vert, la seconde située à 13-14 cm du point de départ demeurant marron clair. Dans les mêmes conditions, les P.E.G. donnent une seule tache brune à environ 12 cm de la ligne de dépôt, toujours côté cathode. Le voltage plus ou moins important augmente ou diminue la distance de migration.

Conclusions

Ces essais rapides nous ont permis :

- Tout d'abord, de mettre en évidence l'hypothèse suggérée par WURZSCHMITT (391) suivant laquelle les composés non-ioniques s'ionisent par combinaison avec l'électrolyte de la solution et se comportent alors en dérivés cationiques.
- D'autre part, de constater que la combinaison cationique-anionique une fois effectuée, se révèle difficilement scindable par électrophorèse.
- Enfin, que les alkylphénols oxyéthylénés ne peuvent être différenciés des P.E.G. qu'en milieu très alcalin. Mais quel que soit le pH, il n'est pas possible de séparer, au sein de chaque groupe, les différents composés suivant leur degré d'oxyéthylénation.

C H A P I T R E T R O I S I E M E

POLLUTION DES EAUX ET DES EFFLUENTS URBAINS

Dans ce chapitre, nous étudierons quantitativement la pollution des effluents urbains et des eaux de rivières de l'agglomération lyonnaise par les composés non-ioniques polyoxyéthylénés. La cause de la pollution des eaux fluviales est la non-dégradation ou la très lente dégradation de ces produits organiques. Au moment où l'on parle de plus en plus de rendre obligatoire la fabrication de surfactifs anioniques entièrement biodégradables, nous avons déterminé, par des méthodes chimiques, le pourcentage de destruction de quelques surfactifs et émulsifiants non-ioniques polyoxyéthylénés dans différents milieux.

Enfin, l'étude chromatographique nous permet de mettre en évidence le processus de dégradation de la chaîne oxyéthylénée, processus que seule jusqu'à présent, la spectrophotométrie infra-rouge a révélé.

I - DETERMINATION QUANTITATIVE COLORIMETRIQUE

A - Dosage des surfactifs non-ioniques dans les eaux usées lyonnaises

Grâce à l'amabilité du Service des Eaux⁽¹⁾ de la Ville de Lyon, que nous remercions bien vivement, nous avons pu travailler sur des eaux usées

(1) Notre gratitude va particulièrement à Monsieur SEPTIER, Directeur des Services Techniques de la Ville de Lyon.

fraîchement prélevées : le délai maximum entre l'heure de prélèvement et celle de la mise en route du dosage n'a jamais dépassé une heure. Cependant, pour quatre prélèvements, il nous a fallu avoir recours à l'utilisation du formol, car l'heure du prélèvement était ou bien très matinale, ou bien très tardive.

Nous avons pratiqué des dosages sur les eaux usées de l'agglomération lyonnaise. Ainsi, nous avons eu l'occasion d'étudier des eaux d'égoûts d'origines diverses, prélevées à des heures variables et en des endroits sélectionnés.

Les trois sortes de dosage furent effectuées :

- sur les eaux usées prélevées aux bouches d'égoût se jetant directement soit dans le Rhône, soit dans la Saône. La date, le jour et l'heure de prélèvement seront notés sur chaque flacon. Les résultats des dosages effectués permettront une étude sommaire de l'utilisation industrielle ou domestique de ces surfactifs en fonction du jour, de l'heure et de la nature des quartiers drainés par l'égoût.
- sur les eaux usées prélevées à une bouche d'égoût déterminée. Les prélèvements s'étaleront sur un jour et seront effectués toutes les trois heures à partir de 5 heures du matin jusqu'à 23 heures. C'est ici que nous avons eu à utiliser le formol comme agent conservateur: le formol, ainsi ajouté à la dose de 2 millilitres par litre, permet d'éviter toute transformation susceptible de modifier la teneur en détergent des eaux usées avant la mise en route du dosage. Les résultats obtenus montreront une variation très nette de la teneur en surfactifs non-ioniques ainsi que l'existence de deux pics correspondant, compte tenu de la vitesse d'écoulement des eaux résiduaires, aux heures d'utilisation domestique des détergents.
- sur les eaux usées prélevées en différents endroits "sélectionnés" c'est-à-dire que nous avons choisi des égoûts qui collectent les eaux usées des différentes industries utilisant les surfactifs soit comme matières premières (savonneries, industries pharmaceutiques ...) soit comme un moyen de finition (industries du cuir ...).

Les dosages par la méthode au cobalto-thiocyanate d'ammonium ont été effectués en triple exemplaire pour les surfactifs non-ioniques et ceux des anioniques par la méthode de LONGWELL et MANIECE, modifiée par GIRAUD, en double exemplaire. Les résultats se trouvant dans les tableaux n° XII, XIII, XIV et XV, sont les valeurs moyennes obtenues. Ils sont exprimés, en ce qui concerne les non-ioniques, en NP 9 OE qui est le surfactif non-ionique à usage domestique le plus utilisé, et en ce qui concerne les anioniques en Dobane sulfonate de sodium.

B - Dosage des surfactifs non-ioniques dans les eaux du Rhône

et de la Saône à LYON.

Il nous a paru intéressant d'effectuer des prélèvements d'eau dans les deux fleuves arrosant Lyon, en amont et en aval de cette ville, pour déterminer la quantité de surfactifs en solution, pour comparer les résultats des prélèvements opérés en amont et en aval, et ainsi avoir une idée de la quantité de surfactifs non-ioniques rejetés par les effluents urbains lyonnais.

Nous avons essayé d'opérer ces prélèvements à environ 10 mètres des rives en profitant des pontons établis sur les eaux, comme celui surmontant le barrage de la Mulatière, ou bien en lançant une bouteille lestée le plus loin possible dans le fleuve.

Les eaux recueillies sont immédiatement transportées au laboratoire. La concentration par "adsorption en cascades" est absolument nécessaire. Le tableau n°XVI rassemble les divers résultats que nous avons obtenus.

Prélèvements		Observations	Dosages des surfactifs non-ioniques effectués par :		
Date	heure		Méthode de GREFF directe°	Méthodes indirectes après adsorption et élution	
				Méthode de GREFF	Méthode par estérification
30. 6. 65	9 h. 30		12, 7	9, 6	13, 0
5. 7. 65	13 h. 15	Eaux rouges	12, 5	12, 6	9, 5
9. 7. 65	14 h.	Eaux rouges	2, 9	1, 9	2, 45
22. 9. 65	8 h.		3, 4	1, 3	1, 9
11.10. 65	8 h.		6, 5		6, 10
12.10. 65	8 h.		5, 0		4, 5
13.10. 65	8 h.		2, 5		1, 9
15.10. 65	8 h. 30		1, 2		1, 5
20.10. 65	9 h.		2, 5		
3.11. 65	17 h.		11, 0	7, 0	9, 0
4.11. 65	8 h.		2, 0	1, 7	2, 1

° : Dosage effectué directement sur l'eau.

Résultats exprimés en mg/l de Nonylphénol à 9 oxydes d'éthylène.

BOUCHE D'ÉGOUT SE DEVERSANT DANS LE RHÔNE. AXE PREFECTURE, RIVE GAUCHE DU RHÔNE

TABLEAU n°XIII

Prélèvements		Dosage des non - ioniques		
Lieux des égoûts	Date et Heure	Méthode directe au cobaltothiocyanate	Méthodes indirectes	
			au cobaltothiocyanate	à l'estérification
Pt Galliàni R. G. Rhône	5.7.65 13 h 30	2,9 mg/l	3,2 mg/l	2,6 mg/l
Rue Henri Barbusse	4.10.65 10 h	6,5 mg/l	6 mg/l	5,6 mg/l
Av. Berthelot Lavinotte	4.10.65 10 h 15	11,7 mg/l	11,5 mg/l	12,4 mg/l
Rue de la Charité Cours de Verdun	4.10.65 10 h	6,5 mg/l	6,3 mg/l	6,6 mg/l
Cours Suchet prison	4.10.65 10 h 15	13,8 mg/l	12,7 mg/l	14,1 mg/l
Axe piscine R. G. Rhône	11.10.65 8 h 15	6,5 mg/l	6 mg/l	4,5 mg/l
Axe piscine R. G. Rhône	12.10.65 8 h 15	5,5 mg/l	4,5 mg/l	4,8 mg/l
Axe piscine R. G. Rhône	13.10.65 8 h 15	5 mg/l		4,6 mg/l
Axe piscine R. G. Rhône	15.10.65 8 h 15	1,2 mg/l		
Quai St Vincent Axe Progil R. G. Saône	20.10.65 8 h 30	5,2 mg/l	4,7 mg/l	
Pont Mouton R. D. Saône	20.10.65 8 h 15	12 mg/l	7,8 mg/l	8,5 mg/l
Montée Sarra R. D. Saône	3.11.65 17 h 30	5 mg/l	4,5 mg/l	6 mg/l
Rue Masarick R. D. Saône	3.11.65 18 h	4,6 mg/l	5,5 mg/l	
Quai St Vincent Axe Progil R. G. Saône	3.11.65 18 h 15	20 mg/l	8 mg/l	12 mg/l

- Evaluation en NP 9 OE -

TABLEAU n°XIV

Heures	Lieux de prélèvements					
	R.G. du Rhône, égoût axe Préfecture			R.G. du Rhône, égoût axe Piscine		
	non-ioniques mg / l		anioniques mg/l	non-ioniques mg / l		anioniques mg/l
	Méthode directe	Méthode par Estérification		Méthode directe	Méthode par Estérification	
5 h	2, 2	3	2, 7	1	1	1, 2
8 h	5, 9	3, 6	2, 7	8	5, 7	2, 0
x 11 h 30	13, 7	9, 3	2, 9	18	13, 0	2, 3
15 h	9	8, 7	5	17	14, 5	3, 5
18 h	8	7, 5	5	15	10	3, 7
21 h	3, 4		6	7	14	5

- Résultats exprimés en mg/l de Dobane sulfonate de sodium pour les anioniques
 - Résultats exprimés en mg/l de Nonylphénol à 9 oxydes d'éthylène pour les non-ioniques.

x eaux colorées

DOSAGES EFFECTUES SUR 24 HEURES AVEC PRELEVEMENT TOUTES LES 3 HEURES ENVIRON

Le Mercredi 27.10.65

TABLEAU n°XV

Lieux des prélèvements	Date et Heure	non-ioniques mg/l			anioniques mg/l
		Méthode de GREFF		Méthode par estérification	
		avant adsorption	après adsorption		
Rue MARIETTON	15.3.66 10 h	5	2,9		1,2
Rue GORGE DE LOUP	15.3.66 10 h	6	4,4		2,6
Rue GERLAND	22.3.66 10 h	2	1,8		2
Rue RAVIER	22.3.66 10 h	13	12		3,5
Rue CONSTANT	20.4.66 10 h	12	8	4,2	3
Rue St ISIDORE	20.4.66 10 h	11	7,5		2,7
Rue BONNAND	20.4.66 10 h	6	5,5	11,0	4,7
Rue CONSTANT x	26.4.66 10 h	4,2	3,9	8	7,8
Rue St ISIDORE	26.4.66 10 h	2	1,2		
Rue BONNAND	26.4.66 10 h	13	9,7		5,4

- Résultats exprimés en mg/l de Dobane sulfonate de sodium pour les anioniques

- Résultats exprimés en mg/l de Nonylphénol à 9 oxydes d'éthylène pour les non-ioniques

x L'examen chromatographique sur couches minces a révélé la présence de P.E.G.

TABLEAU n° XVI

Fleuves	Lieux de prélèvements		Date et Heure	Profondeur approximative	Anioniques µg/l	Non-ioniques µg/l	
						Méthode de GREFF	Méthode par estérification
RHONE	AMONT DE LYON	Vassieux R. D.	18. 11. 65	9 h	0	0	0
		Vassieux R. D.	10. 10. 66	9 h	20	0	0
	AVAL DE LYON	St-Fons R. G.	3. 3. 67	9 h	100	60	
SAONE	AVAL DE LYON	Barrage de la Moulière (20 m. du bord) R. D.	18. 11. 65	10 h	165	traces	50
					200	traces	70
	LYON	Barrage de la Moulière (10 m. du bord) R. D.	18. 11. 65	10 h	80	traces	traces
					120	traces	traces
	AMONT DE LYON	St Rambert l'île Barbe R. G.	16. 3. 66	9 h	20	0	traces

- Résultats exprimés en Dobane sulfonate de sodium pour les surfactifs anioniques

- Résultats exprimés en Nonylphénol à 9 oxydes d'éthylène pour les surfactifs non-ioniques

DOSAGE DES SURFACTIFS ANIONIQUES ET NON-IONIQUES DANS LES EAUX DU RHONE ET DE LA SAONE A LYON

II - ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE DE QUELQUES SURFACTIFS NON-IONIQUES

ET DES P.E.G.

La loi allemande du 5 septembre 1961 est énoncée de la façon suivante : " Le but de cette loi est d'atteindre une dégradation aussi importante que possible des substances tensio-actives (détergents) contenus dans les produits de lavage et de nettoyage". L'ordonnance du 1er décembre 1962 précise que "la dégradation des détergents anioniques contenus dans les produits de lavage et de nettoyage doit être au minimum de 80%". Cette dégradation doit être déterminée par la méthode décrite dans cette ordonnance (8). Une nouvelle loi sera promulguée aussitôt que les travaux pour la détermination de la dégradation des surfactifs non-ioniques seront achevés.

La plupart des pays européens ont pris ou envisagent de prendre des mesures pour empêcher la pollution de l'eau par les détergents (16).

Aux Etats-Unis, les producteurs de détergents ont pris l'engagement d'introduire de leur plein gré des changements dans leur production, de manière à ne lancer sur le marché que des agents de lavage et de nettoyage biodégradables.

A l'heure actuelle, la situation en France est la suivante : la loi-cadre n° 64-1245 du 16 décembre 1964, relative au régime, à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution, est la seule réglementation en vigueur. Cette loi générale laisse la possibilité au Conseil d'Etat de prendre des décrets déterminant "les conditions dans lesquelles peuvent être réglementées la mise en vente et la diffusion de certains produits susceptibles de donner naissance à des déversements" qui pourraient altérer la qualité de l'eau superficielle ou souterraine. A notre connaissance aucun de ces décrets n'a été publié.

Les surfactifs non-ioniques font partie de ces produits. Aussi nous a-t-il paru intéressant de déterminer la "durée de vie" de quelques alkylphénols polyoxyéthylénés fabriqués par des industriels français.

Nous envisagerons les chapitres suivants :

- . Mise en évidence de l'auto-épuration spontanée des eaux d'égoûts
- . Biodégradation des surfactifs non-ioniques du type alkylphénol oxyéthyléné ajoutés à une eau d'égoût.
- . Biodégradation des surfactifs non-ioniques par la méthode "River die away".
- . Biodégradation des surfactifs non-ioniques oxyéthylénés en présence de surfactifs anioniques.
- . Biodégradation des surfactifs non-ioniques par les eaux-vannes synthétiques.
- . Biodégradation des surfactifs anioniques par les eaux d'égoûts et les eaux-vannes synthétiques.

A - Mise en évidence de l'auto-épuration spontanée des eaux d'égoûts

Le but de notre essai est de contrôler la disparition des surfactifs non-ioniques initialement présents dans les eaux d'égoûts.

1 - Technique

Nous avons prélevé deux litres d'eaux d'égoûts à deux bouches d'égoûts se déversant dans le Rhône.

Ces eaux, immédiatement transportées au laboratoire, sont convenablement homogénéisées pour remettre en suspension toutes les particules et font l'objet d'un dosage des surfactifs non-ioniques par la méthode directe de GREFF au cobalto-thiocyanate d'ammonium.

Le restant des prélèvements est transvasé dans des fioles d'Erlenmeyer de 3 litres que nous abandonnons débouchées, à la température ambiante, nous inspirant de la classique méthode "River die Away".

Nous effectuons tous les deux jours des dosages de surfactifs oxyéthylénés par la méthode au cobalto-thiocyanate d'ammonium et lorsque le pour-

centage de produit détruit devient constant, un dosage par la méthode à l'estérification et diazotation, insensible à la présence de surfactifs anioniques, permet d'éliminer les interférences dues à la présence de surfactifs anioniques, de la méthode de GREFF.

Lorsque les valeurs des densités optiques des azofques sont les mêmes à deux jours d'intervalle, nous arrêtons l'expérience, considérant qu'il n'y a plus de biodégradation.

Pour effectuer des prélèvements d'échantillons corrects homogènes, c'est-à-dire tenant compte de l'éventuelle adsorption par les sédiments, il convient :

- d'homogénéiser le milieu sans provoquer de mousse,
- de décoller au moyen d'une tige de verre toutes les particules qui pourraient adhérer aux parois des fioles d'Erlenmeyer.
- d'éviter le plus possible la formation de bulles d'air et de mousse lors de cette homogénéisation.

2 - Résultats

Les résultats rassemblés dans le tableau n°XVII montrent que la quantité de matériau, que la méthode de GREFF permet de doser, diminue régulièrement les premiers jours, mais dès le 8ème jour, la biodégradation de ce matériau semble avoir atteint une limite qui est confirmée par les dosages utilisant la formation d'azofque.

Le pourcentage de biodégradation B dans le temps t est le rapport entre la différence des quantités de surfactifs initialement présents S_1 et dosée à la fin du temps t : S_2 et la quantité de surfactifs S_1

$$B_t = \frac{S_1 - S_2}{S_1}$$

TABLEAU n°XVII

POURCENTAGE DE BIODEGRADATION

Egouts et date	quantité initiale	Méthodes de dosage						quantité restante	
		directe au cobalthiocyanate							indirecte à l'estérification
		Nombre de jours							
		0	2	4	6	8	10		
Axe Préfecture 11.10.65	6,5 mg/l	0%	12%	30%	55%	65%	70%	2,3 mg/l	
Axe Piscine 11.10.65	6,5 mg/l	0%	45%	60%	75%	80%	80%	1,3 mg/l	
Axe Préfecture 12.10.65	5 mg/l	0%	20%	42%	50%	52%	46%	2,7 mg/l	
Axe Piscine	5,5 mg/l	0%	37%	61%	65%	70%	73%	1,5 mg/l	

3 - Conclusions

De ces expériences, loin d'être exhaustives, nous pouvons tirer les conclusions suivants :

- 1) Le matériau dosé par la méthode au cobalthiocyanate d'ammonium subit une dégradation.
- 2) Cette dégradation atteint plus ou moins rapidement une limite variable selon la composition des eaux testées.
- 3) Il semble que, dans les eaux prélevées dans l'égoût débouchant dans l'axe de la Préfecture, intervienne un facteur freinant la biodégradation des surfactifs (non-ioniques) présents. En effet, il n'y a pas

lieu de penser à priori que les eaux usées provenant de l'égout débouchant sous la piscine, soient plus riches en micro-organismes que celles qui se déversent dans l'axe de la Préfecture.

B - Biodégradation des surfactifs non-ioniques du type alkylphénol

oxyéthyléné ajoutés à une eau d'égout.

Les résultats de l'expérience précédente nous ont montré l'action destructrice des micro-organismes contenus dans les eaux d'égouts, mais cette action est variable selon la provenance de ces eaux. Cependant, en 10 jours, nous avons obtenu une limite de destruction.

Avec les essais suivants, nous avons voulu déterminer si, d'une part un surfactif non-ionique, ajouté en quantités connues à une eau d'égout fraîchement prélevée, subissait une dégradation, si cette dégradation était, d'autre part, aussi rapide que celle qui s'effectue normalement, et enfin si la provenance d'eaux d'égout de quartiers résidentiels et industriels avait une influence sur cette dégradation.

Ce test que nous avons appelé "Sewage die Away" est pratiqué avec trois alkylphénols : NP 4 OE, NP 6 OE, NP 9 OE, mais avec des eaux d'égouts d'origine différente.

1 - Protocole opératoire

Aux différentes bouches d'égouts que nous avons choisies, nous prélevons 8 litres d'eau. Cette eau est aussitôt transportée au laboratoire où un dosage immédiat permet de déterminer la quantité de surfactifs non-ioniques présents.

Après homogénéisation, ces 8 litres sont répartis en fractions de 2 litres dans des fioles d'Erlenmeyer de 3 litres numérotées.

- la première fiole est laissée telle quelle et servira de témoin.
- à la deuxième fiole nous ajoutons 40 mg de NP 4 OE soit 20 mg/l.
- à la troisième fiole nous ajoutons la même quantité de NP 6 OE.
- à la quatrième fiole nous ajoutons la même quantité de NP 9 OE.

Ces fioles sont laissées, débouchées à la température ambiante. Les dosages seront effectués par une seule méthode, celle au cobalthiocyanate et en double exemplaire, le témoin étant les eaux de la première fiole, dont la biodégradation spontanée est elle-même déterminée.

Ces dosages sont effectués tous les jours au début de l'essai, puis sont peu à peu espacés. L'essai sera arrêté lorsque l'absorption à 320 mμ deviendra nulle ou ne variera plus entre deux dosages.

2 - Résultats

Les essais furent effectués avec les eaux d'égouts prélevées :

- dans l'axe de la Préfecture sur le bas-port R.G. du Rhône
- sous le "Centre nautique" R.G. du Rhône
- quai St Vincent en face des Etablissements "Progil" R.G. de la Saône.

Les tableaux n°XVIII, XIX et XX rassemblent les résultats que nous avons obtenus.

3 - Conclusions

De ces résultats, nous pouvons faire les constatations suivantes :

- . Les surfactifs oxyéthylénés ajoutés aux eaux d'égouts ne sont pas aussi rapidement dégradés que ceux initialement présents.
- . La biodégradation est très lente au cours des trois premiers jours des essais, ce qui permet de penser que les micro-organismes en suspension dans l'eau ont besoin d'une période d'acclimatation pour survivre, proliférer et dégrader la chaine oxyéthylénée.
- . Aux environs du dixième jour, cette biodégradation se ralentit considérablement. Ce ralentissement peut être interprété par la disparition d'éléments nutritifs indispensables à ces germes qui, peu à peu, n'auront comme nourriture que le surfactif lui-même.

TABLEAU n°XVIII

Eaux d'égoûts prélevées le 20/10/1965
dans l'égoût axe Préfecture

Concentration initiale: anioniques: 4 mg/l exprimés en Dobane
non-ioniques: 2,5 mg/l exprimés en NP 9 OE

" SEWAGE DIE AWAY "

Nombre de jours d'incubation	Témoin	NP 4 OE	NP 6 OE	NP 9 OE
0	0 %	0 %	0 %	0 %
1	20 %	10 %	5 %	5 %
2	35 %	30 %	26 %	
3	70 %	38 %	35 %	15 %
4	95 %	50 %	60 %	25 %
7	100 %	65 %	85 %	45 %
10	100 %	80 %	80 %	
12	100 %	85 %		48 %
24	100 %	88 %	79 %	50 %

Pourcentage de biodégradation

Détergent ajouté : 20 mg/l

TABLEAU n°XIX

Eaux d'égouts prélevées le 3/11/65
dans l'égout quai St Vincent R.G. de la Saône

- - -

Concentration initiale : non-ioniques : 8 mg/l exprimés en NP 9 OE

" SEWAGE DIE AWAY "

Nombre de jours d'incubation	Témoin	NP 4 OE	NP 6 OE	NP 9 OE
0	0 %	0 %	0 %	0 %
1	10 %	0 %	1 %	0 %
2	12 %	2 %	7 %	0 %
3	15 %	20 %	5 %	
4	15 %	15 %	10 %	
7	15 %	18 %	9 %	10 %
10	15 %	19 %	15 %	10 %
12	15 %	22 %	12 %	
28	15 %	20 %	15 %	12 %

Pourcentage de biodégradation

Détergent ajouté : 20 mg/l

TABLEAU n° XX

Eaux d'égouts prélevées le 4/11/65
dans l'égout axe Préfecture

Concentration initiale non-ionique : 2 mg/l exprimés en NP 9 OE

" SEWAGE DIE AWAY "

Nombre de jours d'incubation	Témoin	NP 4 OE	NP 6 OE	NP 9 OE
0	0 %	0 %	0 %	0 %
1	10 %	0 %	5 %	0 %
2	30 %	20 %	27 %	5 %
3	50 %	40 %	35 %	15 %
4	75 %	50 %	48 %	25 %
8	90 %	65 %	60 %	35 %
11	100 %	60 %	55 %	45 %
28	100 %	79 %	76 %	65 %

Pourcentage de biodégradation

Détergent ajouté : 20 mg/l

. La troisième phase commence vers le 15-20ème jour, la destruction des surfactifs est presque nulle.

. La provenance et, par suite, la composition des eaux d'égout a une grande influence. Les eaux des égouts qui drainent les quartiers résidentiels où pratiquement ne se trouve aucune grosse industrie chimique, ont une action destructrice très supérieure à celles des eaux des égouts où la majeure partie des effluents est constituée d'eaux usées industrielles souvent très colorées.

. Enfin, les essais effectués avec des nonylphénols à longueur de chaîne oxyéthylénée variée, montrent que les composés à chaînes courtes se dégradent beaucoup plus rapidement que ceux à longues chaînes.

C - Etude de la Biodégradation dans les eaux fluviales - Test "River die away"

Cette méthode est celle qui se rapproche le plus de la réalité, bien que sa transposition au laboratoire, comme méthode d'étude de la biodégradation des surfactifs, modifie assez sensiblement ce qui se passe en fait dans les eaux de rivière. En effet, une eau de rivière coule au contact de l'air, est plus ou moins oxygénée par les remous, contient toutes sortes d'algues et de micro-organismes. Par contre, la même eau de rivière, conservée au laboratoire pendant plusieurs semaines et à laquelle on ajoute des tensio-actifs, aura une composition qui se modifiera avec le temps.

Cependant, bien que les conditions, dans lesquelles s'effectue la dégradation, ne soient pas les conditions réelles, ce test est l'un des plus couramment utilisés. Aussi l'avons-nous expérimenté lors de nos études sur la biodégradabilité d'un P.E.G. et de différents alkylphénols oxyéthylénés.

Principe : après un dosage préliminaire des surfactifs contenus dans les eaux de rivière, le pourcentage de destruction du surfactif ajouté à cette eau est déterminé par des dosages pratiqués jusqu'à ce que la molécule ne paraisse plus être dégradée.

1 - Prélèvements des eaux

L'eau de rivière est prélevée selon la technique qui nous est maintenant devenue familière. Cependant, quelques remarques sont à faire quant à l'époque, à l'heure et à l'endroit du prélèvement.

1°- Nous avons choisi un jour précédé d'une période sans pluie (trois jours environ) afin d'avoir une sorte d'échantillon moyen d'eau des deux fleuves lyonnais et surtout afin d'éviter la présence de boues ou de matières en suspension qui pourraient adsorber les surfactifs ajoutés.

2°- L'heure du prélèvement était, en général, assez matinale, de telle sorte que les eaux usées rejetées massivement - d'après les statistiques entre 8 heures et 9 heures 30 - par les agglomérations situées en amont, n'apportent pas une pollution de l'eau destinée aux essais.

3°- Enfin, le choix des lieux de prélèvement des eaux fluviales fut guidé par la considération suivante : une eau prélevée en amont de l'agglomération urbaine lyonnaise, donc peu polluée, a-t-elle le même pouvoir de biodégradation que celle, polluée, recueillie après la traversée de la ville ?

Les lieux de prélèvement de ces deux qualités d'eaux, qui nous semblaient tout indiqués, sont les suivants :

Pour les eaux peu polluées, nous avons pensé à les prélever dans le périmètre des zones de captage des eaux d'alimentation de la ville de Lyon, situé en amont de cette ville sur la rive droite du Rhône. Nous avons choisi le lieu-dit "Vassieux". Le prélèvement d'eau de la Saône fut effectué en amont de Lyon sur la rive gauche du fleuve au niveau de St Rambert l'Île Barbe.

Le lieu de prélèvement des eaux fluviales les plus chargées en matières de toutes sortes, est, à la lumière des travaux sur l'auto-épuration des eaux fluviales effectués par notre Maître, Monsieur le Professeur CHAMBON (67), le barrage de la Mulatière, actuellement disparu, situé sur la Saône en aval de Lyon.

Avec ces eaux de différentes qualités, nous avons réalisé des essais de biodégradabilité des surfactifs non-ioniques.

2 - Protocole opératoire

Pour chaque test que nous avons effectué avec une eau déterminée, il nous a fallu prélever 16 litres d'eau. Ce liquide est transporté au laboratoire dans les meilleurs délais et un dosage préliminaire des surfactifs anioniques et non-ioniques du type oxyéthyléné, ainsi qu'un essai chromatographique dont le détail sera donné plus loin, nous donnèrent une idée de la "pureté" de l'eau.

Les 15 litres restant sont répartis également, après avoir remis en suspension le dépôt de boues ou d'algues prélevées, en fractions de 3 litres dans 5 fioles d'Erlenmeyer numérotées.

A quatre de ces récipients, nous ajoutons 20 mg/l (quantité préconisée pour ce test par de nombreux auteurs) soit 60 mg à chaque fiole, des alkylphénols oxyéthylénés suivants : NP 4 OE, NP 9 OE, NP 20 OE, OP 9 OE. La fiole n°5 est gardée telle quelle comme témoin.

Ces récipients sont laissés, non bouchés, à la température ambiante. Pour éviter une trop forte évaporation, les flacons sont recouverts d'une feuille de papier filtre.

3 - Dosages proprement dits

Dès que la répartition des surfactifs est terminée, nous procédons à un dosage-contrôle, le témoin étant effectué avec de l'eau de rivière pure contenue dans la fiole d'Erlenmeyer n°5.

Les prises d'essai sont prélevées après homogénéisation du milieu et surtout décollement des particules de tensio-actifs fixées sur les parois de verre des fioles d'Erlenmeyer.

Les dosages initiaux et de routine sont réalisés par la méthode au cobalthiocyanate d'ammonium, après avoir opéré les dilutions nécessaires. La détermination de la biodégradation des surfactifs anioniques de la solution est faite par la méthode de LONGWELL et MANIECE, modifiée par GIRAUD.

Pour chaque dosage colorimétrique, nous prélevons 200 ml d'eau homogénéisée pour réaliser des essais chromatographiques sur couches minces.

Ces 200 ml sont traités par le charbon et l'éluat alcoolique de ce charbon effectué au Kuma-Gawa est concentré et soumis à la chromatographie.

Les résultats de tous les essais de biodégradabilité que nous avons pratiqués avec les eaux de rivières pures sont rassemblés dans les tableaux n°XXI, n°XXII, et n°XXIII.

4 - Conclusions

Bien qu'incomplets et pas assez nombreux, ces différents essais permettent de faire les constatations suivantes :

Les eaux fluviales ont la propriété de détruire plus ou moins rapidement les surfactifs non-ioniques oxyéthylénés. Mais à temps égal, cette destruction est beaucoup moins importante que celle provoquée par les eaux d'égouts.

Les eaux du Rhône et de la Saône prélevées en amont de Lyon ont pratiquement le même pouvoir biodégradant vis-à-vis des surfactifs non-ioniques oxyéthylénés identiques. Alors que le NP 4 OE, le NP 6 OE et le NP 9 OE sont entièrement biodégradés par ces deux qualités d'eaux, le surfactif OP 9 OE n'est biodégradé entièrement que par les eaux de la Saône prélevées en amont de Lyon. Par contre, le DP 12 OE est relativement détruit, mais le NP 20 OE, qui présente des difficultés de dosage lors de l'essai avec les eaux de la Saône, se trouve en quantité importante à la fin de l'essai, c'est-à-dire après 50 jours.

Les eaux de la Saône prélevées en aval de Lyon et dont un dosage initial a permis de déterminer la concentration en surfactifs anioniques et non-ioniques n'ont pas la même action biodégradante : en effet, cette eau n'est pas capable de détruire, en 50 jours et dans les mêmes conditions opératoires, plus des 2/3 des surfactifs alkylphénoliques à nombre d'oxyde d'éthylène inférieur à 10. Alors que l'eau de Saône, prélevée en amont de Lyon, permet la disparition des 3/4 du dodécylphénol à 12 oxydes d'éthylène, l'eau de ce même fleuve, mais prélevée en aval de Lyon, ne détruit que la moitié de ce même surfactif. Ce ralentissement dans la biodégradation est dû probablement à quelques facteurs apportés par les effluents urbains se déversant dans la Saône au cours de la traversée de Lyon par ce fleuve.

TABLEAU n°XXI

Eau de la Saône prélevée en aval de Lyon

le 18 Novembre 1965

Concentration anioniques : 80 µg exprimées en Dobane
non-ioniques : traces

" RIVER DIE AWAY "

Nombre de jours	Témoïn	OP 9 OE	NP 6 OE	NP 20 OE	DP 12 OE
0	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
3	90	5	11	0	0
15	100	15	16	0	20
20	100	30	25		15
30	100	53	42		30
40	100	61	52		45
50	100	65	63		50

Pourcentage de destruction déterminé par la méthode
de GREFF

Détergent ajouté : 20 mg/l

TABLEAU n°XXII

Eau du Rhône prélevée en amont de Lyon

le 4 Janvier 1966

Concentration anioniques : 0 µg/l exprimée en Dobane
non-ioniques : 0 µg/l

" RIVER DIE AWAY "

Nombre de jours	Témoin	NP 4 OE	NP 9 OE	OP 9 OE	NP 20 OE
0	100 %	0 %	0 %	0 %	0 %
1	100 %	0	5	5	5
6	100	45	5	50	30
14	100	52	60	55	65
20	100	65	67	60	55
30	100	85	77	68	60
40	100	100	90	70	65
50	100	100	100	85	65

Pourcentage de destruction déterminé par la méthode
de GREFF

Détergent ajouté : 20 mg/l

TABLEAU n°XXIII

Eau de la Saône prélevée en amont de Lyon

le 16 Mars 1966

Concentration anioniques : 20 $\mu\text{g/l}$ exprimés en Dobane
non-ioniques : 0 $\mu\text{g/l}$

" RIVER DIE AWAY "

Nombre de jours	Témoin	OP 9 OE	NP 6 OE	NP 20 OE	DP 12 OE
0	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
3	100	5	11	0	0
15	100	25	11		35
20	100	75	35		35
30	100	100	65		40
40	100	92	74		50
50	100	100	87		75

Pourcentage de destruction déterminé par la méthode
de GREFF

Détergent ajouté: 20 mg/l

Les travaux effectués par notre Maître Monsieur le Professeur CHAMBON, et poursuivis par GIRAUD (127) permettent de penser que les corps ayant une action inhibitrice sur l'autoépuration d'une rivière, sont à l'origine de cette diminution de la biodégradation. Parmi ces corps, "les détergents modernes du type alkyl-benzène-sulfonate négativant la $DB\ O_5$ pourraient atténuer les phénomènes d'oxydo-réduction indispensables à la disparition des matières organiques en solution, aliments probables des germes microbiens" (67).

Nous avons vérifié que l'hypothèse émise par notre Maître pouvait aussi s'appliquer aux surfactifs non-ioniques oxyéthylénés que l'on retrouve dans les eaux fluviales. Nous avons donc étudié l'inhibition éventuelle de la biodégradation des surfactifs oxyéthylénés par la présence de divers tensio-actifs anioniques à aptitude à la biodégradation opposée : les alkyl-benzène-sulfonates de sodium (Dobane sulfonate JN) et les alkyl-sulfates d'alcool primaire (Lauryl-sulfate de sodium).

D - Biodégradabilité des surfactifs non-ioniques oxyéthylénés en présence de surfactifs anioniques

Pour déterminer la biodégradabilité des surfactifs non-ioniques en présence de surfactifs anioniques, nous avons utilisé la méthode "River die away" précédemment exposée.

Nous avons testé les surfactifs oxyéthylénés suivants : le NP 6 OE et le OP 9 OE, et effectué un essai de biodégradation d'un P.E.G. : le P.E.G. 1500. Ces composés furent ajoutés à la concentration de 20 mg/l à une eau de fleuve : l'eau du Rhône prélevée en amont de Lyon au lieu-dit "Vassieux", le 10 octobre 1966.

Un dosage préliminaire des surfactifs anioniques et non-ioniques éventuellement présents dans cette eau, permit de déceler la présence de 20 μ g d'alkylarylsulfonate par litre et l'absence totale de surfactif non-ionique : ces résultats furent vérifiés par chromatographie sur couches minces à partir de l'éluat alcoolique concentré du charbon ayant servi à adsorber les surfactifs contenus dans 1 litre d'eau de fleuve.

Nous avons prélevé 40 litres d'eau en constatant que, lors du transvasement, cette eau moussait légèrement.

Cette eau est répartie en fractions de 2 litres dans 16 bocaux de contenance de 3 litres.

A la première série de 5 récipients nous avons ajouté à chacun 40 mg de P.E.G. 1500, à la deuxième série la même quantité de NP 6 OE, à la troisième 40 mg de CP 9 OE. Le dernier récipient est gardé comme témoin.

A 4 récipients des trois séries, nous ajoutons respectivement 40 mg, 100 mg, 200 mg d'alkylaryl sulfonate (Dobane sulfonate) et 40 mg de Laurylsulfate. Le dernier récipient de la série ne contient que le surfactif non-ionique testé, et permet de suivre la biodégradation de ce surfactif par la méthode classique "River die away".

Les dosages sont effectués par la méthode au cobalthiocyanate d'ammonium pour les alkylphénols, et par la méthode à l'estérification et diazotation pour les P.E.G. 1500. Comme la méthode de dosage utilisée pour les alkylphénols est sensible à la présence des alkylaryl sulfonates, les pourcentages de biodégradation sont calculés à partir des densités optiques lues à 320 m μ , le témoin étant réalisé avec les eaux du Rhône. Pour un même échantillon, ces densités optiques varient en fonction du temps. Les différences de densités optiques entre deux dosages représentent la quantité de surfactif disparu qu'un simple rapport permet de transformer en pourcentage de produit détruit.

Le dosage du P.E.G. 1500 est effectué par la méthode d'estérification et de diazotation, que nous avons mise au point, et qui est pratiquement insensible à la présence de surfactifs anioniques du type alkylaryl sulfonate, mais nous avons rencontré quelques difficultés pour doser le P.E.G. 1500 lorsqu'il était en présence de Laurylsulfate, surtout à la fin de l'essai qui a duré 35 jours.

Nous avons rassemblé tous les résultats que nous avons obtenus dans le tableau n° XXIV.

TABLEAU n°XXIV

ours ;incu- ation	P.E.G. 1500 20 mg/l				NP 6 OE 20 mg/l				OP 9 OE 20 mg/l				Lauryl sulfate 20mg/l		
	pur	+ ABS "Dobane JN"			Lauryl sulfate 20mg/l	pur	+ ABS "Dobane JN"			Lauryl sulfate 20mg/l	pur	+ ABS "Dobane JN"			
		20mg/l	50mg/l 100mg/l				20mg/l	50mg/l 100mg/l				20mg/l		50mg/l 100mg/l	
0	0%	0%			0%	0%			0%	0%			0%		
3	0	0			0	9			10	3	4		2		
7	11	10			10	10			11	15	12		11		
14	80	55	30%	20%	45	15	10%		17	19	14				
17	80	55	30	20	60	20	12	5%	20						
24	90			50	80	22		27	37	55	35	25%	33		
28	100	80	60	55	60	65	75	73	70	65	45	30	30%	50	
35	100	85	60	60	80	70	67	55	65	75	55	50	43	65	

Essai de biodégradabilité : Test "River die away"

Eaux du Rhône en amont (Vassieux) prélevées le 10.10.1966

- dosages préliminaires : 20 µg/l ABS
0 µg/l non-ioniques

Résultats évalués en pourcentage de dégradation

Conclusions

Cet essai apporte un complément aux essais de biodégradation que nous avons effectués antérieurement.

Ainsi, nous constatons que la biodégradation du P.E.G. 1500 est totale. Celle de l'OP 9 OE est pratiquement identique à celle de l'essai effectué le 4 janvier 1966 avec l'eau du Rhône prélevée au même endroit.

Mais ce qui est intéressant, c'est que la biodégradation des surfactifs non-ioniques est inhibée par la présence d'alkylbenzène sulfonate et que cette inhibition est en relation avec la concentration en A.B.S. de la solution. Or, l'A.B.S. est un détergent anionique réputé pour être "biologiquement dur" c'est-à-dire pour présenter une très forte résistance à l'action dégradante microbologique. L'étude des résultats obtenus avec le Lauryl-sulfate - détergent entièrement biodégradable, ce que nous serons amenés à vérifier par la suite - permet de constater que la biodégradation des surfactifs non-ioniques est freinée par la présence de Lauryl-sulfate. Cette action inhibitrice est beaucoup moins importante que celle provoquée par l'A.B.S. En effet, à la fin de l'essai, le pourcentage de surfactif non-ionique biodégradé en présence de Lauryl-sulfate est compris entre celui obtenu avec le surfactif non-ionique et celui déterminé avec ce même surfactif en présence d'alkylaryl sulfonate à la concentration minimale restée (20 mg/l)

E - Biodégradation des surfactifs non-ioniques par les eaux-vannes synthétiques. Influence de la présence de surfactifs anioniques.

Les eaux-vannes sont rejetées par les bouches d'égoûts, mélangées aux eaux usées domestiques. Nous avons voulu déterminer la part réservée aux micro-organismes intestinaux dans le processus de biodégradation des surfactifs non-ioniques et, parallèlement à cet essai, nous avons recherché l'action inhibitrice des surfactifs anioniques sur la biodégradation des tensio-actifs non-ioniques.

1 - Mode opératoire

Nous avons pratiqué cet essai avec les mêmes produits que précédemment, à savoir le P.E.G. 1500, le NP 6 OE, et l'OP 9 OE à la même concentration (20 mg par litre).

Les eaux-vannes sont "synthétisées" en ajoutant à 700 ml d'eau environ 100 g de matières fécales humaines fraîches, exemptes d'antibiotique ou autre médicament. Après homogénéisation, nous ajoutons 50 ml de la solution ainsi obtenue aux deux litres de chaque essai.

Puis nous additionnons au contenu de chaque bocal d'une série, des doses croissantes d'A.B.S. (20-50-100 mg/l) et une dose unique de Lauryl-sulfate (20 mg/l) et nous abandonnons les flacons comme précédemment.

Des dosages sont effectués tous les 3 à 5 jours et permettent de suivre la destruction des composés. Lorsque cette dernière paraît s'être stabilisée, nous déterminons la quantité de substances que les matières organiques ont adsorbées. Pour cela, les matières sont récupérées par filtration puis éluées par l'alcool à 95° à l'appareil de Kuma-Gawa. Après évaporation de l'alcool, le résidu est repris par 10 ml de dichloréthane pour le P.E.G. 1500, et par 100 ml d'eau dans le cas des alkylphénols. Les dosages sont effectués selon les deux méthodes déjà décrites - méthode de GREFF (139) et méthode d'estérification et diazotation - en opérant des dilutions afin d'amener les concentrations dans la limite de sensibilité des méthodes.

Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le tableau n°XXV.

2 - Conclusions

La flore microbienne apportée par les eaux-vannes se déversant dans les égouts participe à la biodégradation des surfactifs non-ioniques oxyéthylénés ainsi qu'à celle des P.E.G.

Cependant, la destruction des surfactifs par cette flore est, pour un délai donné, relativement moins importante que celle produite par la flore

TABLEAU n°XXV

Jours d'incu- bation	P.E.G. 1500 20 mg/l				NP 6 OE 20 mg/l				OP 9 OE 20 mg/l			
	pur	+ ABS Dobane JN			pur	+ ABS Dobane JN			pur	+ ABS Dobane JN		
		20mg/l	50mg/l	100mg/l		20mg/l	50mg/l	100mg/l		20mg/l	50mg/l	100mg/l
0	0%				0%				0%			
1	30	25%	25%	20%	15	7	10%	10%	5	10%	0%	0%
3	65	65	65		45	10%	7	8	7	5	0	0
8	85	70	50	50	55	40	35	40	15	5	0	
15	85	80	70	60	60	55	40	40	15	5-7	0	0
21	80	75	70	60	70	50	45	40	25	5	0	0
30	85	70	65	85	70	55	45	40	35	5	0	0
Dosage effectué sur les dépôts	25	20	30	30	25	35			75	95		95

Essai de biodégradabilité

eau robinet + eaux vannes synthétiques

(100 matières fécales + 700 ml d'eau

(50 ml dans chaque essai

Début de l'essai : 14.11.1966

Pourcentage de destruction.

fluviale. En effet, au bout de 30 jours d'incubation, 85% des P.E.G. 1500 sont détruits contre 100% ; le pourcentage de destruction du NP 6 OE est de 70% contre 80%. La différence est beaucoup plus nette avec l'OP 9 OE dont la biodégradation par la flore intestinale est réduite de moitié environ.

La troisième conclusion que nous pouvons tirer de ces essais est que, comme dans l'essai précédent, les A.B.S. ont une action inhibitrice dans la biodégradation des matières organiques comme les surfactifs non-ioniques, mais cette action est, pour une même concentration beaucoup plus nette, avec les A.B.S. (Dobane sulfonate de sodium) qu'avec le Lauryl-sulfate. D'autre part, les concentrations variant du simple au double (50 mg et 100 mg) en A.B.S. provoquent la même inhibition.

Enfin, l'adsorption par les sédiments des surfactifs non-ioniques est considérable. Nous constatons que l'OP 9 OE est presque entièrement adsorbé en présence de surfactifs anioniques. Par contre, le P.E.G. 1500 qui est rapidement dégradé, n'a pas eu le temps de s'adsorber sur les matières organiques.

F - Biodégradabilité des surfactifs anioniques inhibiteurs de la biodégradation des surfactifs non-ioniques

Nous avons vérifié la destruction des surfactifs anioniques que nous avons utilisés, lors de nos essais, pour leur action inhibitrice dans le processus de la biodégradation des composés non-ioniques oxyéthylénés.

Un surfactif d'origine allemande, le tétrapropylène-benzol-sulfonate (T.P.B.S.) fabriqué par "Chemische Werke Hüls" et reçu avant le début de nos essais - produit dont la biodégradation (nous l'apprîmes plus tard, à la fin de nos essais) effectuée par cette firme selon la technique décrite par la loi fédérale allemande était de 25 à 30% - fut joint à nos essais.

Nous avons mené en parallèle deux essais : l'un est effectué avec de l'eau d'égout prélevée à la bouche d'égout située dans l'axe de la Préfecture sur le bas-port de la rive gauche du Rhône et dont un dosage initial a permis de détecter la présence de 4,2 mg/l de surfactifs anioniques et de 2,5 mg/l de

surfactifs non-ioniques, l'autre effectué avec des eaux-vannes " synthétiques " établies dans les mêmes conditions que précédemment.

La quantité de surfactifs ajoutée est toujours de 20 mg/l soit 40 mg par essai de 2 litres d'eau.

Les dosages sont effectués selon la méthode de LONGWELL et MANIECE, modifiée par GIRAUD (127), que nous avons exposée au début de notre travail.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau n°XXVI.

Conclusions

Les trois surfactifs anioniques testés se révèlent très différents quant à leur biodégradation.

Les résultats que nous avons obtenus confirment que le Lauryl-sulfate est pratiquement entièrement biodégradable en 14 jours dans les eaux d'égoûts, alors que, pour le même laps de temps, environ 50% seulement sont détruits par la flore intestinale.

Le T.P.B.S. présente la même limite de destruction - c'est-à-dire 1/3 environ - dans les deux essais, mais cette limite est atteinte beaucoup plus rapidement avec les eaux d'égoûts qu'avec les eaux-vannes synthétiques.

Enfin, le Dobane-sulfonate de sodium testé est non-biodégradable. Le pourcentage de destruction obtenu après deux semaines d'essai varie pratiquement du simple au double selon le milieu de l'essai.

TABLEAU n°XXVI

Nombre de jours d'incubation	Eaux-vannes synthétiques			pH: 6, 2 - Eaux d'égouts 16.1.67: anioniques: 4, 2 mg/l non-ioniques: 2, 5 mg/l			
	Lauryl sulfate	Dobane sulfonate	T. P. B. S.	Témoin	Lauryl sulfate	Dobane sulfonate	T. P. B. S.
0	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
1				5	12	0	4
2				30	47	2	7
3	30	0	0	50	59	4	15
4	35		5	50			
7	37	5	15	80	85	11	25
9	45	4	15	80	83	12	29
11	50	5	22	30	85	10	27
14	55	7	22	80	85	13	35
16	55	6	30	80			
19	52	5	32	80			

Biodégradabilité des surfactifs anioniques

Pourcentage de destruction

III - ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE DE LA POLLUTION DES EAUX

BIODEGRADATION DES SURFACTIFS ET EMULSIFIANTS NON-IONIQUES

Cette étude fut conduite, parallèlement aux dosages effectués par les méthodes spectrophotométriques, dans le but d'obtenir une confirmation qualitative et semi-quantitative des résultats analytiques, et surtout, des détails supplémentaires sur la nature d'éventuels produits de dégradation.

La biodégradation des détergents non-ioniques fut suivie dans trois milieux plus ou moins riches en flore bactérienne :

- l'eau des fleuves RHONE et SAONE prélevée en amont des agglomérations.
- plusieurs échantillons prélevés à la sortie des égouts.
- un milieu artificiel constitué par une eau normale contenant une forte proportion de flore intestinale.

certaines essais ayant lieu en présence d'alkylbenzène-sulfonates.

MODE OPERATOIRE

1 - Préparation des extraits à chromatographier

Les extraits à chromatographier sont obtenus suivant le protocole opératoire exposé précédemment et que nous pouvons résumer comme suit :

- Après adsorption du contenu des eaux sur charbon animal, une partie de la solution alcoolique recueillie après extraction de ce charbon dans un appareil de Kuma-Gawa est évaporée à sec.

- Le résidu obtenu est repris par 0,5 ml d'alcool à 95°.
- On dépose sur couches minces 0,05 ml de cette solution.

2 - Chromatographie proprement dite

Le développement chromatographique fit appel aux cinq principaux systèmes sélectionnés lors de l'étude du comportement sur couches minces des

trois classes de détergents.

Les systèmes I et II, utilisés successivement, séparent non-ioniques, anioniques et cationiques, et indiquent rapidement la nature du contenu.

Les systèmes III, IV et V, appliqués ensuite, sont plus spécialement réservés à l'identification et à la séparation des dérivés non-ioniques.

Les réactifs révélateurs furent ceux que nous avons déjà cités, c'est-à-dire, le réactif de BURGER d'un part, le réactif IODE + BLEU de TOLUIDINE d'autre part. La limite de sensibilité du premier est d'environ 1 µg sur Silice et Alumine pour les non-ioniques, celle du second est légèrement inférieure à 1 µg pour les anioniques.

Dans le but d'obtenir une évaluation semi-quantitative des composés recherchés dans les eaux, nous avons effectué un certain nombre de gammes d'étalonnage (de 1 à 100 µg) concernant en particulier :

- pour les anioniques, le "Dobane", en utilisant le
Système I. Révélateur : Iode + Bleu de Toluidine.
- pour les non-ioniques, le Nonylphénol 9 OE
Système II. Révélateur : Réactif de BURGER
le P.E.G. 1500
Système V. Révélateur : Réactif de BURGER

RESULTATS

1 - Eaux de fleuve et de rivière

1) Contenu initial en surfactifs

Les eaux prélevées en amont des agglomérations, soit dans le Rhône, soit dans la Saône, ne contiennent que très peu de détergents. On constate cependant la présence certaine d'^{une} petite quantité de surfactifs du type anionique et d'une quantité plus faible de non-ioniques. Dans certains prélèvements, il nous a même été impossible de déceler ces surfactifs par chromatographie.

2) Biodégradabilité

Dans une eau prélevée dans le Rhône à Vassieux, nous avons

étudié en fonction du temps la biodégradation des alkylphénols d'une part, des P.E.G. d'autre part, seuls et en présence d'A.B.S.

Pour cela, nous avons ajouté à cette eau dont la concentration initiale en détergents était extrêmement faible, 20 mg/l des composés suivants:

Nonylphénol 6 OE
Octylphénol 9 OE
P.E.G. 1500

Le comportement de chacun de ces produits fut examiné en présence de quantités croissantes de "Dobane" et de Lauryl-sulfate : 20, 50, 100 mg/l.

Seul le P.E.G. 1500 fournit des produits de dégradation dont le Rf correspond à celui des P.E.G. d'un poids moléculaire compris entre 600 et 1000.

Les alkylphénols étudiés disparaissent sans donner naissance à des termes possédant des degrés d'oxyéthylénation inférieurs.

Les résultats sont donnés dans le tableau n° XXVII.

Bien que nous n'ayions pu espérer qu'une évaluation approximative, en comparant la grosseur des taches et l'intensité de leur coloration à une gamme étalon, les résultats observés sont en accord avec les chiffres fournis par les méthodes de dosage colorimétriques.

2 - Eaux d'égouts

1) Contenu initial d'eaux d'égouts sélectionnés

Les eaux ont été prélevées à l'intérieur des égouts en différents endroits de la ville. Dosages colorimétriques et tests chromatographiques ont été conduits parallèlement.

Nous présentons ci-après un tableau comparatif des résultats analytiques et chromatographiques (tableau n° XXVIII).

Les composés non-ioniques, présents dans les eaux d'égouts (lorsqu'ils s'y trouvaient en quantité suffisante), ont été partout identifiés comme étant des alkylphénols à degré d'oxyéthylénation compris entre 8 et 12, à l'exception de l'échantillon n°8 (Rue CONSTANT). Nous avons trouvé par

TABLEAU n° XXVII

[illegible]

Réactif Révélateur : Réactif de BUGER

Biodégradation de trois composés non-ioniques dans l'eau du Rhône en présence ou non de surfactifs anioniques.
Evaluation approximative par chromatographie sur couches minces des pourcentages de destruction et de dégradation (x).

TABLEAU n° XXVIII

	Lieux de prélèvements	Date et heure	Chiffres obtenus par la méthode de GREFF après adsorption		Evaluation chromatographique	
			non-ioniques	anioniques	non-ioniques	anioniques
1	R. MARIETTON	15.3.66 10 h	2,9 mg/l	1,2 mg/l	+	++
2	R. GORGE de LOUP	15.3.66 10 h	4,4	2,6	+	++
3	R. GERLAND	22.3.66 10 h	1,8	2,0	+	++
4	R. RAVIER	22.3.66 10 h 10	12,0	3,5	++++	++
5	R. CONSTANT	20.4.66 10 h 10	8,0	3,0	+++	++++
6	R. St ISIDORE	20.4.66 10 h	7,5	2,7	+++	++
7	R. BONNAND	20.4.66 10 h 10	5,5	4,7	++	++++
x 8	R. CONSTANT	26.4.66 10 h	3,9	7,8	++++	++++
9	R. St ISIDORE	26.4.66 10 h	1,2		+	+
10	R. BONNAND	26.4.66 10 h 30	9,7	5,4	++++	+++

N.B. Nous avons trouvé par chromatographie dans cet échantillon une certaine quantité de P.E.G. non dosés par la méthode de GREFF

Systèmes utilisés pour l'évaluation chromatographique : Systèmes I et II
Révélateur : Iode + Bleu de Toluïdine

Contenu initial en surfactifs d'eaux d'égoûts sélectionnés. Tableau comparatif des résultats analytiques et de l'évaluation chromatographique

chromatographie dans cet échantillon une certaine quantité de P.E.G. non dosée par la méthode de GREFF, ce qui expliquerait la différence existant entre le chiffre relativement faible donné par la méthode analytique et l'évaluation chromatographique plus importante. Le ou les P.E.G. présents n'ont pas été identifiés.

2) Biodégradabilité

. Une première série d'essais de biodégradation fut entreprise sur des eaux d'égoûts prélevées sous le Pont S.N.C.F. le 25.5.1966 et diluées au 1/5^e. Le contenu initial en détergents étant ainsi considérablement diminué, nous avons ajouté à la dilution :

- Dodécylphénol 12 OE 0,020 g/l
- Nonylphénol 20 OE 2,000 g/l
- Nonylphénol 30 OE 0,020 g/l

Bien que, connus comme étant faiblement biodégradables, ces composés à degré d'oxyéthylénation élevé devaient nous permettre de mettre en évidence d'éventuels produits de dégradation à degré d'oxyéthylénation plus faible.

- 3 jours après, on n'observait aucune dégradation.
- 19 jours après, le Dodécylphénol 12 OE était apparemment normal, Nonylphénols 20 et 30 OE comportaient une partie dégradée à degré d'oxyéthylénation inférieur ou égal à 12 OE.
- 26 jours après, le Dodécylphénol 12 OE lui-même était légèrement dégradé, Nonylphénols 20 et 30 OE présentaient le même tableau que précédemment.

N. B. Ces produits étant difficilement dosables par les méthodes chimiques, il n'y eut aucun résultat de ce type permettant de confirmer les résultats chromatographiques.

- Les essais suivants consistèrent en un simple examen des "eaux d'égoûts sélectionnés" analysées immédiatement après le prélèvement et abandonnées ensuite à l'air pendant des périodes allant de 15 jours à 5 mois.

Dans tous les échantillons, on constate la présence en quantité notable de non-ioniques et d'anioniques. Qualitativement, les non-ioniques présents à la fin de l'expérience étaient les mêmes qu'au début : alkylphénols à degré d'oxyéthylénation compris entre 8 et 12. Nous n'avons pas pu déceler de produits de dégradation bien qu'une partie importante de ces composés ait disparue.

Dans le cas particulier de l'échantillon n°8 qui contenait une certaine quantité de P.E.G., ceux-ci avaient totalement disparu . Seule, demeurait une faible quantité d'alkylphénols (Tableau n°XXIX).

TABLEAU n°XXIX

N° d'ordre	Temps d'exposition à l'air	Contenu initial		Contenu final	
		Non-ioniques	Anioniques	Non-ioniques	Anioniques
4	R. RAVIER 15 j.	++++	++	+++	++
5	R. CONSTANT 15 j.	+++	++++	+	+
6	R. St ISIDORE 15 j.	+++	++	+	+
8	R. CONSTANT 5 mois	++++	++++	++	+
10	R. BONNANT 5 mois	++++	+++	+++	++

Systèmes utilisés : I et II
 Révélateurs: Iode + Bleu de Toluiline, Réactif de BURGER

3 - Eaux-vannes "synthétiques"

L'expérimentation a été conduite ici de la même façon que dans les eaux de rivière.

Le milieu était constitué par une dilution de matières fécales dans l'eau de distribution de la ville, à raison de 7 gr pour 2 litres d'eau.

Les résultats sont donnés dans le tableau n°XXX. On constatera une disparition des dérivés non-ioniques, en particulier des P.E.G., beaucoup plus rapide que dans les eaux de rivière, et la présence plus fréquente de produits de dégradation.

TABLEAU n°XXX

Temps d'incu- pation	P.E.G. 1500 20 mg/l				NP 6 OE 20 mg/l				OP 9 OE 20 mg/l			
	+ ABS		(Dobane)		pur	+ ABS (Dobane)		Lauryl sulfate 20mg/l	pur	+ ABS (Dobane)		Lauryl sulfate 20mg/l
	20 mg/l	50mg/l	10mg/l	10mg/l		20mg/l	50mg/l			20mg/l	50mg/l	
1 j	50+20 ^x	50+20 ^x			0	0		0	0			
3	70	40+30 ^x		65+20 ^x	0	0		0	0			
8	90-95	70	70+30 ^x	70	80+20 ^x	40		40	20	0		
15	90	90	80+20 ^x	80+20 ^x	90	90	60	60	20	0		
21		95	80+20 ^x	80+20 ^x	60	60	60	60				
Système V					Systèmes III et IV				Systèmes III et IV			

Biodégradation de trois composés non-ioniques dans des eaux-vannes
 "synthétiques" en présence ou non de surfactifs anioniques. Evaluation
 approximative par chromatographie sur couches minces des pourcen-
 tages de destruction et de dégradation (x).

Ces produits de dégradation ont été identifiés :

- Le P.E.G. 1500 se dégrade en produits de poids moléculaire inférieur compris entre 600 et 1000.
- Le NP 6 OE lorsqu'il est dégradé se transforme en partie en NP 4 OE. La présence éventuelle de termes inférieurs ne peut être révélée par défaut de coloration.
- l' OP 9 OE ne semble pas se dégrader en termes inférieurs dans les conditions de l'expérience.

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus par la chromatographie sur couches minces corroborent ceux que les méthodes de dosage chimiques nous ont donnés. Mais alors que ces derniers ne fournissaient que des pourcentages de destruction, la chromatographie sur couches minces nous permet de saisir le mécanisme de la destruction de la molécule s'effectuant au cours de la biodégradation.

En effet, l'étude chromatographique de la biodégradation d'alkylphénols à nombre d'unités d'oxyde d'éthylène supérieur à 12 (biodégradation effectuée par les eaux d'égoûts, technique que les méthodes de dosage chimiques ont montrée rapide), révèle que la chaîne oxyéthylénée se dégrade peu à peu jusqu'à une limite inférieure constituée par un degré d'oxyéthylénation voisin de 10, sauf pour le Dodécylphénol qui reste non-biodégradé.

La chromatographie sur couches minces appliquée au test "River die away" permet de constater la présence de produits de dégradation du P.E.G. 1500, produits dont le poids moléculaire est compris entre 600 et 1000, mais ne révèle pas la présence de produits de dégradation des Alkylphénols polyoxyéthylénés testés.

Enfin, l'étude chromatographique de la destruction d'un P.E.G. et de quelques surfactifs non-ioniques par les eaux-vannes "synthétiques" montre, d'une part, l'action destructrice rapide de la flore intestinale sur le P.E.G. 1500 ainsi que l'action inhibitrice des surfactifs anioniques sur cette destruction, d'autre part, la présence, dès le premier jour, de produits de dégradation du P.E.G. 1500 et des alkylphénols examinés. Les Rf de ces composés permettent d'affirmer la dégradation de la chaîne polyoxyéthylénée sauf pour l'octylphénol 9 OE qui semble être biorésistant à l'action des bactéries intestinales.

TROISIEME PARTIE

DISCUSSION

D I S C U S S I O N

Arrivés au terme de notre travail et dans la mesure où nous avons pu aborder un problème qui présente pour l'hygiène un intérêt considérable et qui, semble-t-il, a été très peu étudié en France, il nous paraît utile de confronter nos méthodes et résultats avec les informations que nous avons pu nous procurer.

Parmi les surfactifs et émulsifiants non-ioniques utilisés en France, nous avons étudié ceux dont le tonnage se rapproche le plus de la moitié du tonnage total de ces non-ioniques. Nous avons donc étudié les alkylphénols polyoxyéthylénés. Ces derniers représentent une source de pollution surfactive non-ionique non négligeable. Nous avons également étudié les polyoxyéthylène-glycols.

Les méthodes de dosage que nous avons été conduits à utiliser sont très différentes l'une de l'autre et présentent l'une et l'autre avantages et inconvénients.

La méthode au cobalthiocyanate, la plus utilisée et originale par son principe : formation d'un complexe oxonium avec l'oxygène de la liaison éther, présente un grave défaut : elle n'est sensible à la longueur de la chaîne polyoxyéthylénée que si celle-ci a un degré d'oxyéthylénation supérieur à 4. D'autre part, cette méthode ne permet pas le dosage des P.E.G. et la présence de surfactifs anioniques interfère.

Pour obvier à ces insuffisances, la technique de dosage que nous avons mise au point et qui consiste en une estérification paranitrobenzoïque suivie d'une réduction et d'une diazotation, dose les alkylphénols polyoxyéthylénés et les P.E.G., par leur groupement alcoolique terminal, quelle que soit la longueur de leur chaîne hydrophile. Mais elle dose aussi toutes les fonctions alcools.

Les très minimes quantités que nous pouvions rencontrer nous ont contraints à pratiquer une étape de concentration par adsorption. Cette opération s'est révélée assez sélective car elle élimine entre autres, un certain nombre de molécules alcooliques communes de faibles poids moléculaires, qui ne sont pas adsorbées. D'autre part, le protocole opératoire nécessite une étape d'évaporation sous pression réduite de l'éluat alcoolique du charbon, ce qui élimine les substances volatiles de faible poids moléculaire adsorbées (phénol). Aussi notre méthode conserve-t-elle une certaine spécificité.

Mais, comme dans toutes les méthodes de dosage monofonctionnel, la densité optique est inversement proportionnelle au poids moléculaire du produit testé, ce qui représente un certain inconvénient étant donné les différences considérables dans le degré de polyoxyéthylénation de ces divers composés.

La concentration par adsorption sur charbon animal préalablement traité permet une rétention quantitative des surfactifs non-ioniques et anioniques. L'élution de ce charbon par l'alcool dans l'appareil de Kuma-Gawa extrait quantitativement tous les surfactifs mais laisse fixés sur lui, les colorants que nous avons maintes fois rencontrés dans nos prélèvements. Bien que cette méthode d'extraction soit longue, elle présente l'avantage d'être efficace et de permettre, non seulement les dosages de quantités très réduites, mais l'identification ultérieure de ces substances.

L'adsorbant choisi, le noir animal, n'étant pas sélectif des surfactifs non-ioniques, l'individualisation des différents composés et leur identification peuvent s'effectuer, ainsi que nous l'avons établi, par la chromatographie sur couches minces, qui permet la séparation des différents types chimiques et même celle de leurs sous-groupes. D'ailleurs, Miss PATTERSON et Coll. (262) utilisent le même principe de chromatographie pour doser les surfactifs non-ioniques contenus dans les eaux polluées. La différence de constitution chimique présentée par les divers tensio-actifs nous a conduit à établir un protocole de différenciation comportant cinq systèmes de sélection progressive, deux sur alumine, deux sur silice, un sur silice-bentonite avec des phases mobiles adaptées. Les réactifs révélateurs que nous avons employés (jaune de pinacryptol, réactif de Bürger) sont très sensibles et permettent d'orienter la diagnose.

Mais nous avons particulièrement étudié la réaction métachromatique avec le bleu de Toluidine, réaction accentuée par une révélation préalable par l'iode en solution éthéro-pétrolique. Cette réaction rapide est sensible à 1 µg et présente l'avantage d'une part, de distinguer surfactifs anioniques et surfactifs non-ioniques, ces derniers ne réagissant pas, d'autre part, elle met en évidence chez les anioniques, avec une très grande sensibilité, un phénomène de tensio-activité associé.

L'électrophorèse nous a permis de confirmer l'hypothèse de WURZ-SCHMITT, selon laquelle les surfactifs non-ioniques oxyéthylénés en solution contenant des électrolytes et à $\text{pH} \geq 10$ se comportent comme des dérivés cationiques.

Le but initial de notre travail était l'évaluation de la pollution des eaux par les surfactifs non-ioniques, qui, en France, à notre connaissance, n'a pas donné lieu à publication. Nos résultats, assez peu nombreux nous le reconnaissons, ne concernent que Lyon. Néanmoins, nous les avons confrontés avec ceux obtenus en Angleterre par Miss PATTERSON et Coll. (262).

Résultats de Miss PATTERSON			Nos résultats en µg / l		
Rivières	Anioniques	Non-ioniques	Fleuves	Anioniques	Non-ioniques
Clyde en amont de Glasgow	10 µg/l	10 µg	Rhône en amont en aval de Lyon	0 - 20 100	0 60
Lee en amont de la station de Luton	1,5 mg/l	250 µg	Saône en amont de Lyon	20	0
Mersey à Warrington	1,8 mg/l	200 µg	Saône en aval de Lyon	80-200	0-70
Tamise en amont de Tamworth	1,3 mg/l	150 µg			

On connaît la situation peu avantageée de l'Angleterre au point de vue fluvial.

Nous avons étudié les eaux d'égouts qui contiennent évidemment des quantités plus ou moins considérables de surfactifs non-ioniques. Mais peu d'auteurs se sont penchés sur ce problème. Seuls les travaux de Miss PATTERSON et Coll. (262) nous permettent de confronter nos résultats.

Résultats de Miss PATTERSON mg/l			Nos résultats mg/l		
Lieux des égouts	Anioniques	Non-ioniques	Egouts drainant :	Anioniques	Non-ioniques
Oxford	4,3	1,6	Quartiers résidentiels		
Coventry	2,2	0,8	Axe Préfecture	2,7	2,2
Nottingham N	1,6	0,9	Axe Piscine	1,2	1
Huddersfield (partiellement traité)	8,5	4	Axe Piscine	5,7	2,0
Halifax	1,5	1,8	Quartiers industriels sélectionnés		
Bradford	2,9	3,6	Rue Constant	7,8	3,9-8,0
			Rue Bonnard	5,4	9,7

Les méthodes que nous avons utilisées pour doser les composés polyoxyéthylénés sont des méthodes chimiques et non chromatographiques comme celle de Miss PATTERSON et Coll. (262), qui jugent d'après l'intensité de la coloration du spot par rapport à celles des quantités-témoins chromatographiées.

Nos résultats chimiques sont plus élevés pour l'évaluation des surfactifs non-ioniques en solution dans les effluents urbains que ceux de Miss PATTERSON. Mais nous les avons évalués en nonylphénol 9 OE, parce que la chromatographie nous a permis de détecter ce surfactif en assez grande quantité à côté d'autres moins oxyéthylénés. Or le poids moléculaire et le nombre d'unités d'oxyde d'éthylène de ce composé sont relativement grands, ce qui empêche de trouver une densité optique élevée aussi bien par la méthode par estérification et diazotation que par la méthode au cobaltothiocyanate pour les raisons exposées plus haut. Peut-être pourrait-on estimer que la quantité ainsi appréciée dépasse un peu la valeur moyenne des composés oxyéthylénés, mais probablement d'assez peu.

Nous avons mis en évidence une très grande variation de la concentration en surfactifs non-ioniques en fonction du jour, de l'heure et du lieu de prélèvements. Ainsi, pour une même bouche d'égout (axe Préfecture) les eaux prélevées à la même heure (8 heures) mais à quelques jours d'intervalle, renferment de 1,2 à 11 mg/l de surfactifs non-ioniques. D'autre part, les dosages effectués sur des eaux prélevées à la bouche d'égout, le même jour, toutes les trois heures environ, montrent un pic net entre 11 h et 15 h pour les surfactifs polyoxyéthylénés, et un autre pic après 18 h pour les surfactifs anioniques. Il est délicat de trouver une explication : On peut penser à des activités domestiques : lessives, vaisselles, lavages de toutes sortes...

Enfin, les égouts que nous avons sélectionnés et qui sont susceptibles de drainer les eaux usées déversées par les industries utilisatrices de surfactifs non-ioniques et de P.E.G. rejettent des eaux contenant de 2 mg/l à 13 mg/l de ces surfactifs. L'étude chromatographique nous permet de détecter, une fois, une quantité importante de P.E.G., ce qui explique la différence entre les résultats des dosages chimiques effectués par les deux méthodes (3,9 mg/l et 8 mg/l). Ainsi, que nous l'avons vu la méthode au cobalthiocyanate d'ammonium ne dose pas les P.E.G., tandis que notre méthode par estérification dose P.E.G. et alkylphénols oxyéthylénés. L'utilisation de la méthode de Miss PATTERSON aurait permis d'apprécier en bloc les composés polyoxyéthylénés. Notre méthode de dosage apporte cependant une précision supplémentaire.

L'identification de ces molécules ou de leurs produits de dégradation partielle dans les eaux d'égout, les eaux fluviales, ou dans les essais biologiques a pu se réaliser par l'utilisation de la chromatographie sur couches minces. Certes de nombreux travaux ont été publiés sur cette question, mais nos recherches nous ont permis, tant par l'emploi de différents substrats (alumine, silice, silice-bentonite) que par l'utilisation de phases mobiles sélectionnées d'obtenir des résultats valables et assez rapides. Ainsi ont été révélés côte à côte les non-ioniques et les anioniques et l'ordre de grandeur des masses moléculaires.

Le rejet actuel dans les eaux fluviales de ces tensio-actifs non-ioniques véhiculés par les eaux d'égout nous a orientés vers la recherche de leur auto-épuration.

Nous avons tout d'abord recherché l'auto-épurabilité susceptible de se manifester en fonction du temps, dans les eaux d'égoûts. Les molécules oxyéthylénées initialement présentes et pouvant former un complexe avec le cobalthiocyanate disparaissent pour 80% de leur teneur en un laps de temps compris entre 8 et 10 jours selon l'origine et la qualité de ces eaux. Par contre les eaux d'égoûts des quartiers industriels ne permettent que 15% de dégradation.

Nous avons alors étudié la dégradation des surfactifs oxyéthylénés ajoutés à une eau d'égoût à la dose de 20 mg/l. Nous avons observé que toutes les eaux d'égoûts n'avaient pas la même capacité de dégradation. En effet, après 28 jours d'incubation, seulement 1/4 de NP 4 OE est dégradé par les eaux usées industrielles, alors que 79% le sont par les eaux usées domestiques. L'explication que l'on peut avancer est que les eaux usées d'origine industrielle sont pauvres en bactéries ou contiennent des inhibiteurs de dégradation.

Le test classique "River die away" qui permet de suivre la biodégradation réelle des surfactifs rejetés dans les rivières, montre que les eaux des fleuves prélevées en amont de Lyon ont une action auto-épurative beaucoup plus prononcée que celles prélevées en aval de Lyon. Ainsi le NP 6 OE se détruit en 50 jours, à environ 90-100% dans les eaux peu polluées, alors que dans les eaux polluées, seulement 63% est détruit.

Le tableau suivant permet de comparer les résultats d'HUDDLESTON et ALLRED (168) obtenus avec la méthode au cobalthiocyanate, aux nôtres.

Pourcentage de dégradation

Temps d'incubation: 28-30 jours

Composés	Résultats Huddleston Allred Eau Mississippi	Nos résultats			
		Eaux-vannes synthétiques	Eaux du Rhône amont de Lyon	Eau de Saône	
				Amont	Aval
DP 12 OE Dodécyl normal	91 %			40 %	30 %
NP 9 OE Nonyl normal	65 %				
Nonyl ramifié	54 %				
OP 9 OE Octyl normal	54 %	35 %	65-68 %	100 %	53 %

Il apparaît que les résultats d'Huddleston et Allred mettent en évidence une biodégradation accrue avec les chaînes droites mais varient sensiblement d'un DP 12 OE (91%) à un OP 9 OE (54%). Une certaine incertitude concernant la normalité ou la ramification de la chaîne alkyl ne nous permet pas cette différenciation. Cependant nous retrouvons une activité biodégradante, plus forte dans la Saône en amont de Lyon qu'en aval. La même question se pose, la flore active est-elle détruite ou inhibée ?

Enfin, nous avons démontré l'action inhibitrice des surfactifs anioniques sur la biodégradation. Cette inhibition est nette avec des concentrations de 50 mg/l de surfactifs "biologiquement durs" tels que le Dobane sulfonate de sodium. En pourcentage cette action inhibitrice peut être évaluée entre 15 et 40% selon le composé non-ionique testé, et la quantité de surfactif présent. Cette action inhibitrice est beaucoup plus importante dans les premiers jours de l'incubation qu'à la fin, comme si la molécule non-ionique était enveloppée d'un film de surfactifs anioniques la protégeant de toute oxydation.

Nous apportons là un fait nouveau qui mérite considération. En effet, si on utilise comme surfactif anionique, le Lauryl-sulfate susceptible de se dégrader, on constate que l'inhibition du début disparaît très rapidement dans la mesure de la biodégradation de l'anionique. On retrouve là, une nouvelle orientation à donner à ces molécules tant anioniques que non-ioniques : leur biodégradabilité est accrue car l'inhibition provoquée par les anioniques est amoindrie lorsque leur chaîne alkyl est droite.

QUATRIEME PARTIE

-=-=-

CONCLUSIONS

BIBLIOGRAPHIE

C O N C L U S I O N S

Dans l'axe des travaux effectués antérieurement en ce laboratoire, nous avons étudié la pollution des eaux lyonnaises, par les composés non-ioniques du type polyoxyéthyléné, ainsi que l'aptitude à la biodégradation de ces surfactifs ou émulsifiants, seuls ou en présence de surfactifs anioniques.

1) Nous avons mis au point une méthode de dosage très sensible comportant une étape d'estérification paranitrobenzoïque des fonctions alcool terminales, suivie de réduction puis de formation d'azofque. Nous avons d'autre part, contrôlé la méthode au cobalthiocyanate d'ammonium fréquemment utilisée pour ce type de composé. Ces deux méthodes se sont révélées complémentaires dans l'ordre de leur spécificité : la méthode au cobalthiocyanate permet de doser les composés à motifs oxyéthyléniques supérieurs, l'autre dose toutes fonctions alcool auxquelles nous ferons subir une sélection préalable.

2) Nous avons pu mettre au point l'extraction et la concentration des composés non-ioniques polyoxyéthylénés contenus dans l'eau par adsorption sur charbon animal préalablement purifié. L'épuisement alcoolique de ce charbon dans l'appareil de Kuma-Gawa, nous a permis d'effectuer les dosages et les identifications de ces composés par chromatographie.

3) A côté des réactions d'identification déjà décrites (réactifs de Dragendorff-Bürger, réactif à l'iode), nous avons étudié plus particulièrement une réaction métachromatique au bleu de Toluidine qui différencie les surfactifs anioniques des surfactifs non-ioniques.

4) La chromatographie sur couches minces a rendu possible d'une part, la séparation des différents groupes de surfactifs sur alumine : chloroforme-éthanol (6-4), et sur alumine : butanol-ammoniaque au 1/2 (2-1); et d'autre part, celle des non-ioniques entre eux sur Silice : acétate d'éthyle - acide acétique - eau (70-16-15), sur silice-bentonite (parties égales) : chloroforme - éthanol (5-5) pour les alkylphénols polyoxyéthylénés, et sur silice : chloroforme - méthanol - eau (2,5 - 62,5 - 35) pour les P.E.G.

5) Les eaux des fleuves, Rhône et Saône, ont été analysées en amont et en aval de Lyon au point de vue de leur concentration en tensio-actifs non-ioniques et anioniques. Pour les non-ioniques, celle-ci est nulle dans les eaux du Rhône en amont de Lyon et atteint 60 µg/l en aval de Lyon. Les eaux de la Saône ne contiennent aucun surfactif non-ionique en amont de Lyon, mais 50 à 70 µg/l de ceux-ci en aval.

En ce qui concerne les tensio-actifs anioniques, les eaux de la Saône prélevées en amont de Lyon en contiennent 20 µg/l et après la traversée de la ville entre 80 et 200 µg/l. Les eaux du Rhône au niveau de St Fons ont en solution environ 100 µg/l de ce type de surfactif.

La chromatographie a identifié des alkylphénols polyoxyéthylénés.

Les eaux d'égouts contiennent des quantités de surfactifs non-ioniques supérieures à 2 mg/l évaluées en nonylphénol à neuf oxydes d'éthylène et peuvent atteindre 12 à 15 mg/l dans certaines eaux d'égouts sélectionnés où l'on peut détecter des polyoxyéthylènes-glycols. Les concentrations sont variables selon l'horaire des prélèvements.

6) L'étude de la biodégradation de différents surfactifs non-ioniques (nonylphénols à différents degrés d'oxyéthylénation, octylphénol, dodécylphénol polyoxyéthylénés) ainsi que celle d'un émulsifiant polyoxyéthyléné (P.E.G. 1500) a été réalisée selon une méthode proche de l'évolution spontanée dans les fleuves, le test "River die away" classique, soit dans les eaux des fleuves, soit dans les effluents urbains ou eaux-vannes sélectionnées. La confrontation de nos résultats avec ceux obtenus par des méthodes différentes telles que la mesure de la tension superficielle, le spectre infra-rouge ou le moussage traduit une bonne analogie.

7) La biodégradabilité des alkylphénols oxyéthylénés et d'un polyoxyéthylène-glycol est fonction de la qualité du milieu d'expérimentation.

8) Le rôle inhibiteur d'oxydation des surfactifs anioniques peut être retrouvé en une action freinatrice de la dégradation des surfactifs polyoxyéthylénés par les flores fluviales ou intestinales, ou celles des égouts. Cette inhibition est inversement proportionnelle à la biodégradabilité du surfactif anionique testé telle celle du Laurylsulfate assez rapidement dégradé lui-même.

9) La technique chromatographique, que nous avons rendue semi-quantitative, permet d'apprécier d'une part les pourcentages de biodégradation, d'autre part, la diminution du degré d'oxyéthylénation des alkylphénols testés ou des P.E.G. en fonction de cette biodégradation.

10) Il apparaît donc hautement désirable, que la constitution chimique de ces tensio-actifs non-ioniques, de même que celle des anioniques soit reconsidérée en vue d'obtenir une biodégradabilité rapide et totale de ces polluants.

Le Président de la Thèse :

M. CHAMBON

VU, le Doyen :

J. F. CIER

VU et permis d'imprimer
LYON, le 30 mars 1967

Le Recteur, Président du
Conseil de l'Université,

P. LOUIS

B I B L I O G R A P H I E

- - - -

Le grand nombre d'articles, que nous avons consultés, nous met, à notre grand regret, dans l'obligation de condenser leurs références et de supprimer leurs titres.

- 1 - ABCM SAC Committee
Analyst - 82 - 827-34 (1957)
- 2 - AFNOR - Norme Française N F T 73-00
J.O. - 25 / X / 1957 p. 10213
- 3 - AFTALION (F.)
1er Congrès Mondial de la Détergence, Paris 1954
Tome I pages 358-62
- 4 - AINSCOW (R.V.)
Manuf. Chemist - 36 44-6 (1965)
- 5 - ALESSANDRO (M.)
Boll. chim. farm. - 101 - 948-54 (1962)
- 6 - Anon.
Nederlandse Commissie voor Oppenlakte Aktivität - Comm. privée
- 7 - Anon.
Chim. et Ind. - 85 - 246-50 (1961)
- 8 - Anon.
Gesetz über Detergentien in Wasch - und Reinigungsmitteln
Bundesgesetzblatt I p. 1653 (1961)
Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch-
und Reinigungsmitteln
Bundesgesetzblatt - 698-706 I-XII-1962
- 9 - Anon.
Anal. Chem. - 36 678-9 (1964)
- 10 - Anon.
IV^{ème} Congrès International de la Détergence. Bruxelles 1964 A/I/1

- 11 - Anon.
"Les détergents dans les eaux résiduaires"
Comité Français de la Détergence Mai 1964
- 12 - Anon.
Pharm. Weekbl. - 100 720-2 (1965)
- 13 - Anon.
Chim. et Ind. - 91 212-4 (1965)
- 14 - Anon.
I.R.C.H.A. 30/ XI / 1965 Comm. privée
- 15 - Anon.
Chem. Eng. News - 43 21 (1965)
- 16 - Anon.
Conseil Economique et social (O.N.U.)
E / ECE / 600 / Add 1 22-II-1966
- 17 - ARENA (J.M.), DURHAM (M.D.)
J. am. med. Assoc. - 190 56-8 (1964)
- 18 - ARPINO (A.), DE ROSA (V.)
Olii min. Grassi e sap. e Vern - 37 521-7 (1960)
- 19 - AVERELL (P.R.), MORRIS (M.V.)
Anal. Chem. - 20 753-6 (1948)
- 20 - BAARS (J.K.)
Bull. Org. mond. Santé - 26 465-74 (1962)
- 21 - BARBER (A.), CHINNICK (C.C.T.), LINCOLN (P.A.)
Analyst - 81 18-25 (1956)
- 22 - BARKER (G.E.), RANAUTO (N.J.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 32 (5) 249-52 (1955)
- 23 - BARR (M.), TICE (L.F.)
J. am. pharm. Assoc.; sci. Ed. - 46 442-5 (1957)
- 24 - BARRAS (R.), COLSON (R.), JOLY (P.), MARTIN (R.)
Contribution à l'étude de l'action des surfactifs de synthèse sur
l'organisme.
Comité français de la Détergence - Levallois 1959
- 25 - BAUERSCHMIDT (X.A.), BENE (R.)
Prod. pharmac. - 9 (11) 644-7 (1954); 9 (12) 715-21 (1954)
- 26 - BEAN (H.S.)
Pharm. Acta Helv. - 35 512-25 (1960)
- 27 - BECHER (P.)
Emulsions, Theory and Practice. A.C.S. Monograph N°162
Reinhold Publishing Corporation
- 28 - BEDUNEAU (H.)
Rev. Prod. chim. - 61 537-41 (1958)

- 29 - BENISEK (L.)
Chem. Promysl - 12 182-5 (1962)
- 30 - BERNDT (P.), RICHTER (J.)
Pharmacie - 20 (6) 359-64 (1965)
- 31 - BERRY (H.), BEAN (H.S.)
J. Pharm. Pharmacol. - 2 473-83 (1950)
- 32 - BEY (K.)
Fette Seifen Anstrichm. - 64 900-7 (1962)
- 33 - BEY (K.)
Fette Seifen Anstrichm. - 67 25-30 (1965)
- 34 - BEY (K.)
Fette Seifen Anstrichm. - 67 217-21 (1965)
- 35 - BIDAUX (P.)
Thèse Doct. Médecine - Paris 1951
- 36 - BIRO (P.)
1er Congrès Mondial de la Détergence - Paris 1954
Tome 3 Section 16 p. 1218-20
- 37 - BLANDIN (J.), DESALME (R.)
Bull. mens. Inform. ITERG - 8 69-73 (1954)
- 38 - BLANK (E.W.), KELLEY (R.M.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 41 137-9 (1964)
- 39 - BLANKENSHIP (F.A.), PICCOLINI (W.M.)
Soap chem. Specialties - 39 (12) 75-8 (1963)
- 40 - BLANPIN (O.)
Prod. pharm. - 13 425-36 (1958)
- 41 - BLUMER (N)
Savons et Détergents. Supplément 1964. Société suisse de chimie analytique et appliquée.
- 42 - BOCK (K.J.)
Arch. Fischereiwiss. - 17 (I) 68-77 (1966)
- 43 - BOLLE (J.), RAGON (P.), JULLIG (Th.)
cité par ROUSSOS dans Revue Franç. Corps Gras - 5 13-24 (1958)
- 44 - BOLLE (J.), RAISON (M.), JULLIG (Th.)
Chim. et Ind. - 90 491-504 (1963)
- 45 - BOLLE (J.), JULLIG (T.), CABRIDENC (R.), BREBION (G.)
O.C.D.E. - DAS/RS/66.8 - 3 Mars 1966
- 46 - BOLLIS (G.L.)
IVème Congrès International de la Détergence. Bruxelles 1964
A/II/3

- 47 - BOOMAN (K.A.), DAUGHERTY (K.E.), DUPRE (J.)
Soap chem. Specialties - 41 (I) 60-3 (1965)
- 48 - BORECKY (J.), GASPARIC (J.)
Mikroch. Acta - 2 824-6 ; 1137-40 (1962)
- 49 - BORECKY (J.)
J. Chem. Ind. - 265-8 (1962)
- 50 - BOTTGER (W.M.)
Qualitative Analyse und ihre wissenschaftliche Begründung
Verlag Wilhelm Engelmann, Leipzig 1925
- 51 - BOURNE (M.C.), JENNINGS (W.G.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 40 212 (1963)
- 52 - BOYD (T.F.), MACQUEEN (M.), STACY (I.)
Anal. Chem. - 21 731-2 (1949)
- 53 - BREBION (G.), CABRIDENC (R.), JULLIG (T.)
IVème Congrès International de la Détergence, Bruxelles 1964
C/VII/7
- 54 - BREBION (G.), CABRIDENC (R.), LERENARD (A.)
Rev. franç. Corps Gras - 11 191-204 (1964)
- 55 - BREITBURD (P.), PUISSIEUX (F.), LE HIR (A.)
Ann. pharm. franç. - 24 191-9 (1966)
- 56 - BROWN (E.G.), HAYES (T.J.)
Analyst - 80 755-67 (1955)
- 57 - BRUNNER (C.A.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 41 813-15 (1964)
- 58 - BURCKHARDT (N.)
Dermatologica (Basel) - 129 37-46 (1964)
- 59 - BURGER (K.)
Z. anal. Chem. - 196 22-6 (1963)
- 60 - BURGER (K.)
Z. anal. Chem. - 196 251-9 (1963)
- 61 - BURGER (K.)
Z. anal. Chem. - 196 259-68 (1963)
- 62 - BURGER (K.)
IIIème Congrès International de la Détergence
Tome 3 p. 104-13
- 63 - BURGESS (S.G.), WOOD (L.B.)
Inst. Sewage Purif., J. Proc. - Part 2 158 (1962)
- 64 - BURTTSCHEL (R.H.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 43 366-70 (1966)
- 65 - CANONICA (L.)
Riv. ital. Sost. Grasse - 41 505-10 (1964)

- 66 - CERBELAUD
Précis de cosmétologie. Tome 4 - Editions Opéra Paris
- 67 - CHAMBON (M.)
Rev. Hyg. Méd. soc. - 7 7-29 (1959)
- 68 - CHUN (H.C.)
J. pharm. Sci. - 50 733-36 (1961)
- 69 - CHWALA (A.)
Tenside - 1 41-5 (1964)
- 70 - CLONEY (J.M.), MAYHEW (R.L.)
Soap chem. Specialties - 33 (8) 52-4, 109-11, 113 (1957)
- 70a- COHEN (M)
Compte-rendus. 229 1074-5 (1949)
- 71 - COLSON (R.)
Comm. privée
- 72 - COLTHUP (N.B.)
J. opt. Soc. Am. - 40 397-401 (1950)
- 73 - COPPINI (D.), CAMERONI (R.)
Boll. chim. farm. - 92 363-7 (1953)
- 74 - CORBIERE
1er Congrès Mondial de la Détergence. Paris 1954 - Edition Tramer-
Tome II p. 487-93 gras Paris
- 75 - COTTE (J.)
Bull. Soc. Dermo-Pharmacie - n°18 25-36 (1963)
- 76 - CRABB (N.T.), PERSINGER (H.E.)
J. Amm. Oil Chemists' Soc. - 41 752-5 (1964)
- 77 - CURME (G.O.), JOHNSTON (F.)
Glycols. Reinhold Publication Corporation. NEW-YORK 1952
- 77a- DAVIS (B.D.), DUBOS (R.J.)
Arch. Biochem. 11 201-3 (1946)
- 78 - DEGENS (P.N.), VAN DER ZEE (H.), KOMMER (J.D.), KAMPHUIS (A.H.)
Inst. Sewage Paris., J. Proc. - Part 5 63-8 (1959)
- 79 - DELSEMME (A.H.)
1er Congrès Mondial de la Détergence - Paris 1954
Tome I p. 192-5
- 80 - DENK (W.), FRANK (W.)
Fette Seifen Anstrichm. - 65 46-51 (1963)
- 81 - DESMOND (C.T.), BORDEN (W.T.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 41 552-3 (1964)
- 82 - DONBROW (M.), RHODES (C.T.)
J. Pharm. Pharmacol. - 15 233-8 (1963)

- 83 - DONBROW (M.), JAN (Z.A.)
J. Pharm. Pharmacol. - 15 825-30 (1963)
- 84 - DONBROW (M.)
J. Pharm. Pharmacol. - 17 258-60 (1965)
- 85 - DRAVES (C.Z.), CLARKSON (R.G.)
Am. Dyest. Rep. - 20 201-6 (1931)
- 86 - DREWRY (J.)
Analyst. - 88 225-31 (1963) ; 89 75 (1964)
- 87 - DURAND (R.R.)
Chim. et Ind. - 94 345-65 (1965)
- 87a- EDELINE (F.)
O.C.D.E. - D.A.S. / CSI / 66.62 Annexe I
- 88 - EDEN (G.E.)
O.C.D.E. - D.A.S. / CSI / 66.62 Annexe III
- 89 - EDEN (G.E.), TRUESDALE (G.A.)
J. Soc. chem. Ind. - Monograph 19 273-84 (1965)
- 90 - ELWING (K.L.), TAUBER (O.E.)
Toxicol. appl. Pharmacol. - 6 442-7 (1964)
- 91 - ELWORTHY (P.H.)
J. Pharm. Pharmacol. - 15 216-7 (1963)
- 92 - ELWORTHY (P.H.)
J. Pharm. Pharmacol. - 15 851-2 (1963)
- 93 - ELWORTHY (P.H.), MacFARLANE (C.B.)
J. Pharm. Pharmacol. - 17 65-82 ; 129-143 (1965)
- 94 - ELY (C.)
Sci. - 114 523-4 (1951)
- 95 - ERMOLENKO (N.F.), YATSEVSKAYA (M.I.)
Chem. Abstr. - 59 5809e
- 96 - ETIENNE (H.)
IInd International Congress of Surface-activity
Butterworths scientific Publications. London 1957 p. 76
- 97 - ETIENNE (H.)
Ind. chim. belge - 17 373 (1952) ; 22 1175-91; 1287-1301 (1957)
- 98 - EVANS (H.C.)
Ier Congrès Mondial de la Détergence. Paris 1954
Tome 1 p. 202-5
- 99 - EVANS (H.C.)
J. Pharm. Pharmacol. - 17 462-3 (1965)
- 100- FARIGOULE (C.)
Instantanés chimiques Melle Bezons N°23 9-11 (Mai 1961)

- 101 - FEUILLADE (M.)
Prod. pharm. - 19 337-46 (1964)
- 102 - FINCHER (E.L.), PAYNE (W.J.)
Appl. Microbiol. - 10 542-7 (1962)
- 103 - FINE (R.D.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 35 542-7 (1958)
- 104 - FISCHER (W.K.)
Fette Seifen Anstrichm. - 65 37-42 (1963)
- 105 - FITZHUGH (O.G.), NELSON (A.A.)
J. am. pharm. Ass., sci. Ed. - 37 29-32 (1948)
- 106 - FLANAGAN (J.E.)
Arch. Environ. Health (Chicago) - 11 695-700 (1965)
- 107 - FLORY (J.P.)
J. Am. chem. Soc. - 62 1561-3 (1940)
- 108 - FRANCOIS (R.)
Chim. et Ind. - 84 164-88 (1960)
- 109 - FRANKS (F.)
Nature - 176 693-4 (1955)
- 110 - FRANKS
Analyst - 81 390-3 (1956)
- 111 - FRAZEE (C.D.), OSBURN (Q.W.), CRISLER (R.O.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 41 808-12 (1964)
- 112 - GALLO (U.)
Boll. chim. farm. - 92 332-8 (1953)
- 113 - GANTZ (G.M.), SUMMER (W.G.)
Peintures - 35 84-7 ; 101-105 (1959)
- 114 - GARRISON (L.J.), MATSON (R.D.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 41 799-804 (1964)
- 115 - GASPARIC (J.), PETRANEK (J.), BORECKY (J.)
J. Chromatog. - 5 408-17 (1961)
- 116 - GASPARIC (J.), BORECKY (J.)
J. Chromatog. - 5 466-98 (1961)
- 117 - GATEWOOD (L.), GRAHAM (H.D.)
Anal. Chem. - 33 1393-5 (1961)
- 118 - GATINEAU
Rev. franç. Corps gras - 5 254-64 (1958)
- 119 - GAUTHIER (M.B.), MAZEAU (L.)
Ann. pharm. franç. - 9 678-90 (1951)
- 120 - GAUTHIER (M.B.)
J. Chromatog. - 14 209-28 (1964)

- 121 - GEE (G.), HIGGINSON (W.C.E.), MERRAL (G.T.)
J. chem. Soc. - 1345-52 (1959)
- 122 - GERVAIS (P.)
Arch. Mal. prof. - 27 393-7 (1966)
- 123 - GILBY (J.A.), HODGSON (H.W.)
Manuf. Chemist - 21 371-6 ; 423-6 (1950)
- 124 - GILDENBERG (L.),
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 42 69-70 (1965)
- 125 - GINN (M.E.), CHURCH (G.L.)
Anal. Chem. - 31 551-5 (1959)
- 126 - GINN (M.E.), CHURCH (C.L.), HARRIS (J.C.)
Anal. Chem. - 33 143-5 (1961)
- 127 - GIRAUD (A.)
Thèse Doct. Pharmacie. Lyon 1960
- 128 - GIRE (C.)
1er Congrès Mondial de la Détergence, Paris 1954
Tome II p. 872-8
- 129 - GLASMANN (C.), MAENNCHEN (R.)
Fette Seifen Anstrichm. - 65 741-7 (1963)
- 130 - GLASSMAN (H.N.)
Sci. - 111 688-90 (1950)
- 131 - GNAMM (H.)
Die Lösungs - und Waschmachungsmittel.
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. Stuttgart 1941.
- 132 - GOEBEL (E.F.)
Rev. Quim. ind. - 15 16-23 ; 340-7 (1946)
- 133 - GOLHKE (J.F.)
Fette Seifen Anstrichm. - 65 753-5 (1963)
- 134 - GORMANN (W.G.), HALL (G.D.)
J. pharm. Sci. - 52 443-6 (1963)
- 135 - GOSSOT (J.)
1er Congrès Mondial de la Détergence, Paris 1954
Tome 3 p. 1163-6
- 136 - GREEN (T.), HARKER (R.P.), HOWITT (F.O.)
Analyst - 80 470-5 (1955)
- 137 - GREENBERG (S.)
Chemist Analyst - 51 11-14 (1962)
- 138 - GREENWALD (H.L.), KICE (E.B.), KENLY (M.), KELLY (J.)
Anal. Chem. - 33 465-8 (1961)
- 139 - GREFF (R.A.), SETZKORN (E.A.), LESLIE (W.D.)
J. Am. Oil Chemists' Soc - 42 180-5 (1965)

- 140 - GRIFFIN (W.C.)
J. Soc. Cosmetic Chemists - 1 311-13 (1949)
- 141 - GRIFFITH (J.C.)
Chem. and Ind. - 30 101-4 (1957)
- 142 - GUICHARD (C.)
Prod. pharm. - 17 587-95 (1962)
- 143 - GUENTHER (F.), HETZER (J.)
D.R.P. 336.558 (1915)
- 144 - GUENTHER (F.), SAFTIEN (K.)
D.R.P. 664.425 (1934)
- 145 - HAAKH (H.), v. CANDIE (D.), MOEBUS (W.)
Chem. Abstr. - 46 4804g (1952)
- 146 - HALL (G.C.)
Am. J. Dis. Child. - 80 408-12 (1950)
- 147 - HALL (M.J.)
J. Assoc. Agric. Chemists - 47 685-8 (1964)
- 148 - HAMMERTON (C.)
J. appl. Chem. - 5 517-24 (1955)
- 149 - HARKER (R.P.)
Nature - 173 634-5 (1954)
- 150 - HARTLEY (G.S.)
Trans. Faraday Soc. - 30 444-50 (1934)
cité par ROSEN dans "Systematic Analysis of surface-active agents"
p. 83
- 151 - HATTORI (K.), KONISHI (K.)
J. chem. Soc., ind. chem. Sect. - 64 1195-9 (1961)
- 152 - HEATLEY (N.G.), PAGE (E.J.)
Chem. Abstr. - 48 2296g (1954)
- 153 - HEINZ (H.J.), FISCHER (W.K.)
Fette Seifen Anstrichm. - 66 685-91 (1964)
- 154 - HEMPEL (H.), HINTERMAYER (A.)
Fette Seifen Anstrichm. - 57 185-90 (1955)
- 155 - HEMPEL (H.), KIRSCHNEK (H.)
Fette Seifen Anstrichm. - 61 369-74 (1959)
- 156 - HENDERSON (C.), PICKERING (Q.H.), COHEN (J.M.)
Sewage Industr. Wastes - 31 295-305 (1959)
- 157 - HENYART (C.R.)
U.S. Pat. 2.496.582 (1949)
- 158 - HERRING (F.D.)
J. Soc. Cosmet. Chemist - 16 79-83 (1965)

- 159 - HILTON (T.B.), TUVELL (M.E.), CASEY (E.A.)
Soap chem. Specialties - 40 348-51 (1964)
- 160 - HINTERMAYER (A.), KELBER (L.C.)
Fette Seifen - 52 (679-93) (1950)
- 161 - HINTERMAYER (A.)
Fette Seifen Anstrichm. - 59 369-73 (1957)
- 162 - HOBART (E.W.), HURLEY (E.P.)
Anal. chim. Acta - 27 144 (1962)
- 163 - HOCKHENHULL (D.)
Nature - 162 850 (1948)
- 164 - HOLNESS (H.), STONE (W.R.)
Analyst - 83 71-5 (1958)
- 165 - HOROVITZ (A.)
Fette Seifen Anstrichm. - 66 699-703 (1964)
- 166 - HOPPER (S.S.), HULPIEU (H.R.), COLE (V.V.)
J. Am. pharm. Assoc., sci. Ed. - 38 428-32 (1949)
- 167 - HOYT (L.F.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 24 54-6 (1947)
- 168 - HUDDLESTON (R.L.), ALLRED (R.C.)
IVème Congrès International de la Détergence, Bruxelles 1964
C/VII/II
- 169 - HUDDLESTON (R.L.), ALLRED (R.C.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 41 733-5 (1964)
- 170 - HUDDLESTON (R.L.), ALLRED (R.C.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 42 983-6 (1965)
- 171 - HUMMEL (D.)
"Analyse der Tenside", Carl Hanser München (1962)
- 172 - HUMMEL (D.)
Tenside - 1 50-9 ; 116-25 (1964)
- 173 - HUSMANN (W.), MALZ (F.), JENDREYKO (H.)
Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen. N°1153
Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen
- 174 - HYNES (N.B.N.), ROBERTS (F.W.)
Am. appl. Biol. - 50 779-81 (1962)
- 175 - IZAWA (Y.), TOKUMASU (K.), KIMURA (W.)
J. Japan Oil Chemists' Soc. (Yukagaku Zasshi)
11 364-8 (1962)
- 176 - JANICKI (B.W.), ROSE (M.J.)
IVème Congrès International de la Détergence, Bruxelles 1964
C/III/9

- 177 - JELINEK (C.F.), MAYHEW (R.L.)
Rev. franç. Corps gras - 1 717-9 (1955)
- 178 - JOLY (P)
Thèse Doct. Pharmacie. Paris 1961
- 178a - JULLIG (Th.)
O.C.D.E. D.A.S./CSI/66.62
- 179 - JUSTICE (D.), LAMBERTI (V.)
Chem. eng. Progr. - 60 35-40 (1964)
- 180 - KAERTMEYER (L.)
Comité français de la Détergence (1963)
- 181 - KARABINOS (J.V.), KAPPELLA (G.E.), BARTELS (G.E.)
Soap chem. Specialties - 30 (7) 41-3 (1954)
- 182 - KARABINOS (J.V.), HAZDRA (J.T.), KAPPELLA (G.E.)
Soap chem. Specialties - 31 (7) 49-51 ; 114 (1955)
- 183 - KARABINOS (J.V.), COLARIC (R.B.)
Soap chem. Specialties - 38 (11) 50-1 ; 105 (1962)
- 184 - KEDVESSY (G.)
Arch. Pharm. - 299 137-50 (1966)
- 185 - KELLY (J.), GREENWALD (H.L.)
J. phys. Chem. - 62 1096-8 (1958)
- 186 - KHO (B.T.), STOLTEN (H.J.)
Soap chem. Specialties - 34 (3) 53 ; 133 (1958)
- 187 - KIGER (J.)
Prod. pharm. - 17 303-14 (1962)
- 188 - KIMURA (W.), HARADA (T.)
Fette Seifen Anstrichm. 61 930-4 (1959)
- 189 - KLEIN (S.A.), JENKINS (D.)
J. Wat. Poll. Contr. Fed. - 35 636-54 (1963)
- 190 - KLIFFMUELLER
Deutsch. Lebensm. Rundschau - 59-61 (1959).
Chem. Abstr. - 53 9500f (1959)
- 192 - KNIGHT (J.D.), HOUSE (R.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 36 195-200 (1959)
- 191 - KNAAK (J.D.), HOUSE (R.)
Toxicol. appl. Pharmacol. - 9 331-40 (1966)
- 193 - KODA (K.), KIKUCHI (S.)
IVème Congrès International de la Détergence. Bruxelles 1964
A/III/15
- 194 - KONECKY (M.S.), KELLY (R.H.), SYMONS (J.M.), Mc CARTY (P.S.)
cité par BOLLE dans O.C.D.E. DAS/RS/66.8

- 195 - KOOLJMAN (E.C.)
US Pat. 2.567.848 (1951)
- 196 - KOPANICA (M.)
Chemist-Analyst - 54 (2) 44-5 (1965)
- 197 - KOPPE (P.)
O.C.D.E. DAS/CSI/66.97 (1966)
- 198 - KORTLAND (C.), DAMMERS (H.F.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 32 58-64 (1955)
- 199 - KOTZSCHMAR (A.)
Z. anal. Chem. - 183 30-7 (1961)
- 200 - KOWACKS (E.), GUYER (H.)
Z. anal. Chem. - 186 267-70 (1962)
- 201 - KROELLER (E.)
Fette Seifen Anstrichm. - 66 583-6 (1964)
- 202 - KUPPUSAMI (J.)
Nature - 208 780-1 (1965)
- 203 - KURATA (M.), INOUE (S.)
J. Japan Oil Chemists' Soc - 6 96 (1957)
- 204 - KURODA (Y.), KUBO (M.)
Chem. Zentr. - 9917 (1960)
- 205 - LAMBIN (S.), CARRERE (C.), BEIGNOT (M.), DEVALMONT
Ann. pharm. franç. - 24 161-66 (1966)
- 206 - LAMENDIN (A.)
Chim. et Ind. - 87 240-6 ; 398-4 (1962)
- 207 - LASHEN (E.S.), BLANKENSHIP (F.A.), BOOMAN (K.A.)
J. Am. Oil Chemists' Soc - 43 371-6 (1966)
- 208 - LAURENCO (A.)
C.R. Acad. Sci. (Paris) - 619-20 (1859)
- 209 - LAWS (E.Q.), HANCOCK (W.)
Nature - 183 1473-4 (1959)
- 210 - LEUENBERGER (C.)
Thèse Doct. Pharmacie. Berne 1959
- 211 - LINDNER (K.)
Tenside - 1 112-5 (1964)
- 212 - LINSSENMEYER (K.)
Melliand Textilber - 21 468-9 (1940)
- 213 - LITVINOV (N.)
Bull. Org. mond. Santé - 26 439-63 (1962)
- 214 - LOISEAU (G.)
Instantanés chimiques Melle-Bezons - N°29 3-8 (1965)

- 215 - LONGWELL (J.), MANIECE (W.D.)
Analyst - 80 167-71 (1955)
- 216 - LOESER (G.)
Seifen Ole Fette Wasche - 91 728-31 (1965)
- 217 - LOVELOCK (J.E.), NASH (T.)
Nature - 181 1263-4 (1958)
- 218 - MAC ALLISTER (R.V.), LISK (R.T.)
Anal. chem. - 23 609-10 (1951)
- 219 - Mc BAIN (J.W.), HUMPHRIES
J. phys. Chem. - 36 300 (1932)
- 220 - Mc BAIN (J.W.), WOO (T.M.)
J. am. chem. Soc. - 60 223-7 (1938)
- 221 - Mc BAIN (J.W.), MARSDEN (S.S.)
J. phys. Colloid Chem. - 52 120-30 (1948)
- 222 - Mc FARLAND (J.H.), KINKEL (P.R.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 41 742-5 (1964)
- 223 - MALKEMUS (J.D.), SWAN (J.D.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 34 342-4 (1957)
- 224 - MANGANELLI (R.)
Sewage Industr. Wastes - 25 262 R (1953)
- 225 - MANGOLD (H.K.), KAMMERER (R.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 39 201-5 (1962)
- 226 - MANSFIELD (R.C.), LOCKE (J.E.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 41 267-72 (1964)
- 227 - MARCOU (L.)
Teintex - 7 425-31 (1952)
- 228 - MARTIN (J.T.), STANDING (H.M.)
J. Textil Inst. - 40 T 689-701 (1949)
- 229 - MAYHEW (R.L.), HYATT (R.C.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 29 357-62 (1952)
- 230 - MILLER (S.A.), BANN (B.)
J. chem. Soc. - 3623-8 (1950)
- 231 - MILLER (S.A.), BANN (B.), PONSFORD (A.P.)
J. appl. Chem. - 1 523-4 (1951)
- 232 - MILLER (W.H.), DESSERT (A.H.)
Ann. N.Y. Acad. Sci. - 52 2948-52 (1949)
- 233 - MOORE (C.D.), BELL (M.)
Soap Perfum. Cosmet. - 29 893-6 (1956)
- 233a- MORGAN (C)
Ind. Eng. Chem. ; Anal. Ed. - 18 500-4 (1946)

- 234 - MORGAN (D.J.)
Analyst - 87 233-5 (1962)
- 235 - MORRIS (I.A.)
Manuf. Chemist - 36 66-8 (1965)
- 236 - MUNIER (R.), MACHEBOEUF (M.)
Bull. Soc. Chim. Biol. (Paris) - 33 846 (1951)
- 237 - MUNTINI (F.), JACOBELLI-TURI (C.), DE GIULI (G.)
cité par JOLY : Thèse Doct. Pharmacie Paris 1961 p. 89
- 238 - MYERLY (R.), RECTOR (J.M.)
Soap chem. Specialties - 40 (5) 78-80 ; 170 (1964)
- 239 - NADEAU (H.G.), OAK (S.D.N.), NICHOLS (W.A.), CARR (L.P.)
Anal. Chem. - 36 1914-6 (1962)
- 240 - NAGASE (K.), SAKAGUCHI (K.)
J. chem. Soc. Japan ; ind. chem. Sect. - 64 1199-203 (1961)
- 241 - NAUDET (M.)
Rev. franç. Corps gras - 2 313-22 (1955)
- 242 - NEDELL (H.)
IVème Congrès International de la Détergence. Bruxelles 1964
C/II/11
- 243 - NEMOTO (Y.), IMROI (I.)
Chem. Abstr. - 57 15265g (1962)
- 244 - NEMOTO (Y.)
IVème Congrès International de la Détergence. Bruxelles 1964
C/IV/3 ; C/IV/5
- 245 - NEU (R.)
Fette Seifen Anstrichm. - 59 823-6 (1957)
- 246 - NEU (R.)
Arzneimittel-Forsch. - 9 583-5 (1959)
- 247 - NEVILLE (J.), SWAFFORD (W.B.)
Am. J. Pharm. - 132 301-3 (1960)
- 248 - NEVOLINE (V.), TIPISSOVA (T.G.)
IVème Congrès International de la Détergence. Bruxelles 1964
C/II/21
- 249 - OBRUDA (K.)
Mikroch. Acta - 1 801-5 (1961)
- 250 - OBRUDA (K.)
Review - 38 88 (1965)
- 251 - OBRUDA (K.)
Coll. Cs. Chem. Comm. - 27 2968-71 (1962)
- 252 - OBRUDA (K.), KUCEROVA (E.), JURECEK (M.)
Mikroch. Acta - 4 24 (1964)

- 253 - OKABAYASKI (T.)
J. Fermentation Technologie (Japon) - 32 482 (1954)
- 254 - OLIVER (J.), PRESTON (C.)
Nature - 164 242-3 (1949)
- 255 - ORGEL (G.), RUPP (F.A.)
IVème Congrès International de la Détergence. Bruxelles 1964
C/I/14
- 256 - OSBURN (Q.W.), BENEDICT (J.H.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 43 141-6 (1966)
- 257 - PAPARIELLO (G.J.), CHULKATARANA (S.), HIGUCHI (T.), MARTIN (J.E.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 37 396-9 (1960)
- 258 - PAQUOT (C.)
Ier Congrès Mondial de la Détergence. Paris 1954
Tome I p. 171-4
- 259 - PAQUOT (C.)
Grasas y Aceites - 15 314-23 (1964)
- 260 - PARISOT (A.)
Chem. Abstr. - 40 23251 (1945)
- 261 - PASSEDOUET (H.)
Instantanés Chimiques Melle-Bezons. N°24 32-7 (1961)
- 262 - PATTERSON (S.J.), HUNT (E.C.), TUCKER (K.B.E.)
Inst. Sewage Purif., J. Proc. - Part II (1966)
- 263 - PERRY (S.Z.), HIBBERT (H.)
Canad. J. Chem. - 14 77-83 (1936)
- 264 - PETER (K.)
Fette Seifen Anstrichm. - 61 45-8 (1959)
- 265 - PHILIPPS (J.N.)
Trans. Faraday Soc. - 51 561-9 (1955)
- 266 - PITTER (P.)
Chem. and Ind. - 42 1832-3 (1962)
Fette Seifen - 69 74-76 (1967)
- 267 - PUECH (G.)
Thèse Doct. Pharmacie. Lyon 1953
- 268 - QUINONES (P.A.), GARCIA MUNOZ (C.M.)
Ann. Derm. Syph. (Paris) - 92 383-6 (1966)
- 269 - RAISON (M.)
IVème Congrès International de la Détergence. Bruxelles 1964
C/VII/17
- 270 - RANZI, MARCHETTI
Instantanés Chimiques Melle-Bezons. N°29 (1965)
- 271 - RAPHAEL (L.)
Ier Congrès Mondial de la Détergence. Paris 1954 Tome I p.52-65

- 272 - REICHERT (B.)
Dtsch. Apoth. Ztg. - 56 234 (1941)
- 273 - REID (V.W.), ALSTON (T.), YOUNG (B.W.)
Analyst - 80 682-9 (1955)
- 274 - RENAULT (H.)
Prod. pharm. - 10 683-91 (1955)
- 275 - RENN (C.E.), KLINE (W.A.), ORGEL (G.)
J. Wat. Poll. Contr. Fed. - 36 864-7 (1964)
- 276 - ROBERTS (F.W.)
Chem. and Ind. - 40 1282-4 (1960)
- 277 - ROCHAT (J.), GUILLOT (B.), VERAINE (A.), DEBELMAS (A.M.)
Communication faite à la Soc. Pharm. Lyon le 20.1.1967
- 278 - ROSCH (M.)
Fette Seifen Anstrichm. 57 583-90 (1955)
- 279 - ROSE (A.), JANICKI (B.W.)
J. Bact. - 87 933 (1964)
- 280 - ROSEN (M.J.)
Anal. Chem. - 27 111-4 (1955)
- 281 - ROSEN (M.J.)
Anal. Chem. - 29 787-91 (1957)
- 282 - ROSEN (M.J.)
Anal. Chem. - 29 1675-6 (1957)
- 283 - ROSEN (M.J.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 38 218-20 (1961)
- 284 - ROSEN (M.J.)
J. Soc. Cosmet. Chemist - 12 98-106 (1961)
- 285 - ROSEN (M.J.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 40 687-91 (1963)
- 286 - ROSEN (M.J.)
Anal. Chem. - 40 2074-7 (1963)
- 287 - ROSEN (M.J.), GOLDSCHMITT (H.A.)
"Systematic Analysis of surface active Agents"
Intersciences Publishers New-York 1960
- 288 - ROSS (L.U.), BLANK (E.W.)
J. Am. Oil Chemists's Soc. - 34 70 (1957)
- 289 - ROSS (S.), OLIVIER (J.P.)
J. phys. Chem. - 63 1671-4 (1959)
- 290 - ROUSSOS (M.), PASSEDOUET (H.), CARIOU
Rev. franç. Corps gras - 5 13-24 (1958)
- 291 - ROUSSOS (M.)
Instantanés Chimiques Melle-Bezons. N°22 35-8; N°23 27-30 (1960)

- 292 - RYCKMAN (D.W.), SAWYER (C.N.)
J. Am. Water Works Assoc. - 49 480-90 (1957)
- 293 - SADTLER (P.)
ASTM Bull. - N°190 51-3 (1953)
- 294 - SAWYER (C.N.), BOGAN (R.H.), SIMPSON (J.R.)
Ind. eng. Chem., anal. Ed. - 48 236-40 (1956)
- 295 - SCHOELLER (C.), WITTEW (M.)
D.R. Pat. 534.526 ; D.R. Pat. 605.973 ; D.R. Pat 679.710 (1929)(1930)
U.S. Pat. 1.970.578 (24.XI.1931)
- 296 - SCHOELLER (C.)
Textil. Rdsch. Saint-Gallen - 5 77-92 (1950)
- 297 - SCHOELLER (C.)
Koll. Ztsft - 142 164 (1955)
- 298 - SCHOENBORN (W.)
O.C.D.E. DAS/CSI/66/97 (Avril 1966)
- 299 - SCHOENFELDT (N.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 32 77-9 (1955)
- 300 - SCHOTTEN (C.), BAUMANN (E.)
Ber. dtsh chem. Ges. - 17 2544-6 (1884)
19 3218-22 (1886)
- 301 - SCHUPPLI (R.)
Dermatologica (Basel) - 129 24 - 36 (1964)
- 302 - SCHUETZ (E.)
Arzneimittel-Forsch. 3 451-3 (1953)
- 303 - SCHWARTZ (B.R.)
U.S. Pat. 2.588.771 (1952)
- 304 - SCHWARTZ (A.M.), PERRY (J.W.), BERCH (J.)
"Surface active agents and detergents". Interscience
Publishers, New-York 1958
- 305 - SCHWEN (G.)
Tenside - 2 65-8 (1965)
- 306 - SEHER (A.)
Fette Seifen Anstrichm. - 63 617-22 (1961)
- 307 - SETZKORN (E.A.), HUDDLESTON (R.L.), ALLRED (R.C.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 41 826-30 (1964)
- 308 - SHAFFER (C.B.), CRITCHFIELD (F.)
Anal. Chem. - 19 32-4 (1947)
- 309 - SHAFFER (C.B.), CRITCHFIELD (F.H.), NAIR (J.H.)
J. Am. pharm. Assoc., sci. Ed. - 39 340-4 (1950)
- 310 - SHAFFER (C.B.), CARPENTER (C.P.), CRITCHEFIELD (F.H.)
Arch. industr. Hyg. - 3 448-53 (1951)

- 311 - SHERWOOD (R.H.), CHAPMAN (F.W.)
Anal. Chem. - 32 1131-2 (1960)
- 312 - SHICK (M.J.), BEYER (E.A.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 40 66-8 (1963)
- 313 - SHICK (M.J.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 40 680-7 (1963)
- 314 - SHIRAEFF (D.A.)
Chem. Specialties Mfrs Assoc., Proc. June - 117-22 (1950)
- 315 - SIGGIA (S.), STARKE (A.C.), GARIS (J.J.), STAHL (C.R.)
Anal. Chem. - 30 115-6 (1958)
- 316 - SIGWORTH (E.A.)
J. Am. Water Works Assoc. - 53 1003-16 (1961)
- 317 - SISLEY (J.P.)
Rev. franç. Corps gras - 1 16-24 (1954)
- 318 - SISLEY (J.P.)
"Index des huiles sulfonés et détergents modernes"
Ed. Teintex- Paris. Tome 1 (1949) - Tome 2 (1955) - Tome 3 (1961)
- 319 - SMITH (W.B.)
J. Soc. Cosmet. Chemist - 14 513-25 (1963)
- 320 - SMOLKA (I.R.), RAYMOND (A.J.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 42 1088-91 (1965)
- 321 - SMYTH (H.F.), CARPENTIER (C.P.), WEIL (C.S.)
J. Am. pharm. Assoc., sci. Ed. - 39 349-54 (1950)
- 322 - SNYDER (F.H.), OPDYKE (D.L.), GRIFFITH (J.F.)
Toxicol. appl. Pharmacol. - 6 133-40 (1964)
- 323 - SOEHRING (K.), SCRIBA (K.)
Arch. int. Pharmacodyn. - 87 301-20 (1951)
- 324 - SPEEL (H.C.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 40 4 (1963)
- 325 - SPRING (S.)
Kolloid Ztsft - 4 161 (1909)
- 326 - SPRINGER (R.)
Z. anal. Chem. - 199 363-7 (1963)
- 327 - STAUDINGER (H.), SCHWEITZER (O.)
Ber. dtsh. chem. Ges. - 62 2395-405 (1929)
- 328 - STEINLE (E.C.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 41 805-8 (1964)
- 329 - STEVENS (C.E.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 34 181-5 (1957)
- 330 - STEVENSON (D.G.)
Analyst - 79 503-7 (1954)

- 331 - STEWART (S.)
Analyst - 88 468-70 (1963)
- 332 - STUFFINS (B.C.)
Soap Perfum. Cosmet. - 31 369-70 (1958)
- 333 - STUEPEL (H.)
"Synthetische Reinigungs- und Waschmittel" Konradin-Verlag
Stuttgart (1954)
- 334 - SWEENEY (K.M.), OSTER (K.A.)
J. Am. pharm. Assoc., sci. Ed. - 42 556-60 (1953)
- 335 - SWEISHEIMER
Fette Seifen Anstrichm. 61 380-2 (1959)
- 336 - SWISHER (R.D.)
J. Water Poll. Contr. Fed. - 35 877-92 (1963)
- 337 - SWISHER (R.D.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 40 648-55 (1963)
- 338 - TABAKOFF (V.)
Rev. franç. Corps gras - 1 93-8 (1955)
- 339 - TAGAWA (K.), IONO (S.)
J. pharm. Soc. Japan - 11 14-9 (1962)
- 340 - TAJIRI (H.)
J. chem. Soc. Japan, ind. chem. Sect. - 64 1024 (1961)
- 341 - TAKAYAMA (Y.), KANEKI (N.)
J. chem. Soc. Japan ; ind. ^{chem.} Sect. - 59 661-3 (1956)
- 342 - TAYLOR (A.)
Rev. franç. Corps gras - 1 417-8 ; 903-4 (1955)
- 343 - THEIMER (A.)
Textil. Rdsch Saint Gallen - 19 303 (1964)
- 344 - THIERS (H.)
"Les Cosmétiques". Masson Editeur 1962
- 345 - THIERS (H.)
Arch. Biochim. Cosmet. - 9-23 (1965)
- 346 - THIRY (M.)
Ier Congrès Mondial de la Détergence - Paris 1954
Tome 2 p. 429-32
- 347 - THOMA (K.), ROMBACH (R.)
Scientia Pharm. - 32 216-24 (1964)
- 348 - THOMA (K.), ROMBACH (R.), ULLMANN (E.)
Arch. Pharm. (Weinheim) - 298 19 (1965)
- 349 - TISCHBIREK (G.)
IIIème Congrès International de la Détergence.
1 126-8

- 350 - TOKIVA (F.)
Bull. chem. Soc. Japan - 36 222-6 (1963)
- 351 - TREON (J.F.)
IVème Congrès International de la Détergence. Bruxelles 1964
C/III/6
- 352 - TRUHAUT (R.)
Alimentation et Vie - 52 206-21 (1964)
- 353 - TSCHOEGL (N.W.)
Revs Pure and Appl. Chem. (Australia) - 4 171-206 (1954)
- 354 - TRUESDALE (G.A.), EDEN (G.E.)
IVème Congrès International de la Détergence. Bruxelles 1964
C/VIII
- 355 - TUCHMANN-DUPLESSIS (H.), MERCIER-PAROT (L.)
Bull. Acad. Méd. (Paris) - 148 392-8 (1964)
- 356 - UNION CARBIDE
"Tergitol Surfactants" 1964. Communication privée
- 357 - UNO (T.), MIYAJIMA (K.)
Chem. pharm. Bull. - 11 80-2 (1963)
- 358 - UNO (T.), MIYAJIMA (K.)
Chem. pharm. Bull. - 11 193-8 (1963)
- 359 - VALETTE (G.)
Bull. Acad. Méd. (Paris) - 150 551-2 (1966)
- 360 - VAN der HOEVE (J.A.)
Rec. Trav. chim. Pays-Bas - 67 649-64 (1948)
- 361 - VAN der VET (A.P.)
Unilever Res. Laboratorium (1962). Communication privée
- 362 - VATH (C.A.)
Soap chem. Specialties - 40 (2) 56 ; 58 ; 108, (3) 55-8; 108 (1964)
- 363 - VOOGT (P.)
Rec. Trav. chim. Pays-Bas - 78 899-920 (1959)
77 889-901 (1958)
- 364 - VOOGT (P.)
Fette Seifen Anstrichm. - 65 964-70 (1963)
- 365 - VOOGT (P.)
IVème Congrès International de la Détergence. Bruxelles 1964
A/IV/1
- 366 - VOOGT (P.)
"Ion-exchangers for analysis of Detergents" dans "Analysis and Characterization of Oils Fats and fat Products". Interscience Publishers. New-York 1964. Ed. Boockenvogen
- 367 - WAAG (A.), BEROL (A.)
IVème Congrès International de la Détergence. Bruxelles 1964
A/II/4

- 368 - WALKER (G.T.)
Seifen Ole Fette Wasche - 90 629-30 (1964)
- 369 - WANKMUELLER (A.)
Pharm. Zentralh. - 88 308-10 (1949)
- 370 - WATTMANN(K.E.), DAVIS (B.F.), SPEEL (H.C.)
Soap chem. Specialties - 33 (12) 73 ; 75-7 ; 79 (1955)
- 371 - WAYMAN (C.H.), ROBERTSON (J.B.)
Biotechnol. Bioeng. - 5 367-84 (1963)
Chem. Abstr. - 60 11738f (1964)
- 372 - WEATHERBURN (A.S.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 28 233-5 (1951)
Chem. Abstr. - 50 1493 (1956)
- 373 - WEAVER (P.J.), COUGHLIN (F.J.)
J. Am. Oil Chemists' Soc; - 41 738-41 (1964)
- 374 - WEAVER (P.J.)
Soap chem. Specialties - 43 (7) 45-9 ; 95-7 (1965)
- 375 - WEBER (J.R.)
Anal. Chem. - 36 778-9 (1964)
- 376 - WEEKS (L.E.), LEWIS (J.T.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 37 138-40 (1960)
- 377 - WEIBULL (C.),NYCANDER (D.)
Acta chem. scand. - 8 847-58 (1954)
- 378 - WEIBULL (B.), THORSELL (L.)
IVème Congrès International de la Détergence. Bruxelles 1964
A/IV/14
- 379 - WEINBERGER (L.W.), POWERS (T.J.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 41 736-8 (1964)
- 380 - WELLER (W.T.)
Unilever Research Laboratory. Communication privée
- 381 - WICKBOLD (R.)
Communication faite à Essen le 18.11.1966
- 382 - WILD (F.)
"Characterization of organic Compounds"
Cambridge, New-York 1948 102-106
- 383 - WILLIAMS (J.L.), STEIN (N.J.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 42 1055-6 (1965)
- 384 - WILLIAMS (J.L.), GRAHAM (H.D.)
Anal. Chem. - 36 1345-9 (1964)
- 385 - WILSON (W.J.)
Ier Congrès Mondial de la Détergence. Paris 1954
Tome III p. 1196-203

- 386 - WILSON (J.B.)
Anal. Chem. - 23 1487-9 (1951)
- 387 - WOODWARD (R.J.)
Arch. environm. Hlth - 9 584-8 (1964)
- 388 - WRIGLEY (A.N.), SMITH (F.D.), STIRTON (A.J.)
J. Am. Oil Chemists' Soc. - 34 39-43 (1957)
- 389 - WURTZ (A.)
C.R. Acad. Sci. (Paris) - 48 813-4 (1859)
- 390 - WURTZ-ARLET
IVème Congrès International de la Détergence - Bruxelles 1964
C/VII/16
- 391 - WURZSCHMITT (B.)
Z. anal. Chem. - 130 105-85 (1950)
- 392 - YOSHIKAWA (K.), NISHINA (T.)
J. Japan Oil Chemists' Soc. - 15 111-5 (1966)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE - TRAVAUX ANTERIEURS	
CHAPITRE I	
Historique des surfactifs de synthèse	11
Définition et classification des surfactifs et émulsifiants	13
Préparations d'un polyoxyéthylène-glycol et d'un alkylphénol polyoxyéthyléné	23
Production des surfactifs non-ioniques	30
CHAPITRE II	
Propriétés physiques des surfactifs non-ioniques	33
Propriétés des solutions diluées de surfactifs non-ioniques	40
Usages des surfactifs non-ioniques	53
CHAPITRE III	
Détection et identification des surfactifs non-ioniques	59
Extraction et séparation des surfactifs non-ioniques	71
Méthodes de dosage des surfactifs non-ioniques	81
CHAPITRE IV	
Toxicologie des surfactifs et émulsifiants non-ioniques	91
Métabolisme des composés oxyéthylénés	107
CHAPITRE V	
Biodégradation des surfactifs non-ioniques	109

DEUXIEME PARTIE - TRAVAUX PERSONNELS

CHAPITRE I

Etablissement de méthodes de dosage des surfactifs et émulsifiants polyoxyéthylénés	125
---	-----

CHAPITRE II

IDENTIFICATION ET SEPARATION

Réactions d'identification des surfactifs et émulsifiants non-ioniques	154
Extraction et concentration	163
Séparation chromatographique	175
Electrophorèse	195

CHAPITRE III

POLLUTION DES EAUX ET DES EFFLUENTS URBAINS	199
Détermination quantitative colorimétrique	199
Etude par dosage chimique de la biodégradation des dérivés non-ioniques	207
Etude chromatographique de la pollution des eaux et de la biodégradation des surfactifs et émulsifiants non-ioniques	232

TROISIEME PARTIE

DISCUSSION	241
------------	-----

QUATRIEME PARTIE

CONCLUSIONS	251
BIBLIOGRAPHIE	255

